

# PRODUCTION OF FERROMAGNETIC RESIN COMPOSITION

**Publication number:** JP61179803 (A)

**Publication date:** 1986-08-12

**Inventor(s):** OZAKI RYUICHI; SHIMODA TATSUYA; AKIOKA KOJI; ISHIBASHI TOSHIYUKI +

**Applicant(s):** SEIKO EPSON CORP +

**Classification:**

- international: **B22F3/02; C22C19/07; C22C38/00; C22C38/14; H01F1/08; B22F3/02; C22C19/07; C22C38/00; C22C38/14; H01F1/032; (IPC1-7): B22F3/02; C22C19/07; C22C38/00; C22C38/14; H01F1/08**

- European:

**Application number:** JP19850020265 19850205

**Priority number(s):** JP19850020265 19850205

**Abstract of JP 61179803 (A)**

**PURPOSE:**To obtain a compsn. for a permanent magnet, etc. having an excellent magnetic characteristic, mechanical characteristic and workability by pulverizing a sintered rare earth -Fe-Co-B magnet, adding a suitable ratio of resin thereto and subjecting the mixture to kneading and molding in a magnetic field. **CONSTITUTION:**The sintered magnet consisting essentially of rare earth element such as Y or Nd, Fe, Co and B is pulverized. The epoxy or other resin is added at 1-20wt% to such powder and the mixture is kneaded and is molded in the magnetic field. The preferable compsn. of the sintered magnet is  $R(Fe_{1-x-y}Co_xB_y)_z$  with  $0 \leq x \leq 0.6$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.2$ ,  $4.0 \leq z \leq 8.0$ . The ferromagnetic magnet having the excellent magnetic performance and intricate shape is inexpensively produced if such compsn. is used.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-179803

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)8月12日

B 22 F 3/02  
H 01 F 1/08  
// C 22 C 19/07  
38/00  
38/14

7511-4K  
7354-5E  
7518-4K  
7619-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑥ 発明の名称 強磁性樹脂組成物の製造方法

② 特 願 昭60-20265

② 出 願 昭60(1985)2月5日

⑦ 発 明 者 尾 崎 隆 一 諏訪市大和3丁目3番5号 株式会社諏訪精工舎内  
⑦ 発 明 者 下 田 達 也 諏訪市大和3丁目3番5号 株式会社諏訪精工舎内  
⑦ 発 明 者 秋 岡 宏 治 諏訪市大和3丁目3番5号 株式会社諏訪精工舎内  
⑦ 発 明 者 石 橋 利 之 諏訪市大和3丁目3番5号 株式会社諏訪精工舎内  
⑦ 出 願 人 セイコーエプソン株式 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
社 会 社  
⑦ 代 理 人 弁理士 最 上 務

## 明 細 書

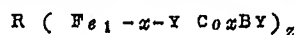
## 発 明 の 名 称

強磁性樹脂組成物の製造方法

## 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 希土類(R), 鉄(Fe), コバルト(Co)そしてホウ素(B)を主成分とする焼結磁石を粉碎後、この粉末に樹脂を1重量%から20重量%添加して混練し、その後磁場中で成形することを特徴とする強磁性樹脂組成物の製造方法。

(2) 前記特許請求の範囲第1項において、焼結磁石の組成が原子比で下記の如く表わされることを特徴とする強磁性樹脂組成物の製造方法。



Rはイットリウム(Y)を含む希土類元素の1種または2種以上の組合せを表わし、X, Y, Zは下記の通り。

$$0 \leq X \leq 0.6$$

$$0.02 \leq Y \leq 0.2$$

$$4.0 \leq Z \leq 8.0$$

(3) 前記特許請求の範囲第2項において、Bの1部をジルコニウム(Zr), チタン(Ti), ニオブ(Nb), アルミニウム(Al), ガリウム(Ga)そしてハフニウム(Hf)からなる元素群のうちの1種または2種以上の元素で置換することを特徴とする強磁性樹脂組成物の製造方法。

(4) 前記特許請求の範囲第1項において、磁石粉末と樹脂の混合物を磁場中で、圧縮成形することを特徴とする強磁性樹脂組成物の製造方法。

(5) 前記特許請求の範囲第1項において、磁石粉末と樹脂の混合物を磁場中で射出成形することを特徴とする強磁性樹脂組成物の製造方法。

(6) 前記特許請求の範囲第1項において、磁石粉末と樹脂の混合物を磁場中で押出し成形することを特徴とする強磁性樹脂組成物の製造方法。

(7) 前記特許請求の範囲第1項において、磁石粉末と樹脂の混合物を磁場中で圧延成形することを特徴とする強磁性樹脂組成物の製造方法。

## 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、永久磁石と樹脂からなる強磁性樹脂組成物の製造方法に関する。

## (従来の技術)

これまでに実用化されている永久磁石材料は、大別するとハードフェライト、アルニコ、希土類コバルト磁石の3つとなる。このうちアルニコ磁石は、高い残留磁束密度( $B_r$ )を有するものの、真の保磁力( $iH_c$ )が極めて小さく、さらに $Co$ の価格の不安定さなどの理由により、現在その生産量は減少している。ハードフェライト磁石は、原料費が極端に安く、最も多く生産、使用されている。しかし、その磁気特性は他の2つの磁石に比べて劣るため、磁気回路の容積や重量が増える等の欠点を持っており、小型でかつ高性能を要求される分野で使用することは無理と言える。一方、希土類コバルト磁石は、現在希土類元素にサマリウム( $Bm$ )を使用したサマリウム-コバルト磁石が主流を占め、

高い $B_r$ と $iH_c$ を有した永久磁石として、その需要は近年大幅に伸びている。しかし、そのサマリウム-コバルト磁石も、1-5系( $BmCo_5$ )で約85重量%のサマリウムと65重量%のコバルト、2-17系( $Bm_2TM_{17}$ ;  $TM$ はコバルトを中心とした遷移金属)で約25重量%のサマリウムと約50重量%のコバルトを含んでいるため、生産量が増えるにつれ、サマリウムやコバルトの供給に不安が生じてきた。このため最近ではサマリウムに代わり埋蔵量の多いネオジウム( $Nd$ )と $Fe$ そして $B$ からなる永久磁石が注目を集めている。この永久磁石の最大エネルギー積は40( $MGOe$ )以上にもなり、 $Bm-Co$ 系磁石を凌ぐ磁気性能を持っている。この $Nd-Fe-B$ 磁石は、例えば特開昭59-46008号公報などに示されているように、原料を溶解、鑄造し、微粉末に粉碎した後、磁場中プレスで圧縮成形し、その後焼結するという、いわゆる焼結法によって作られている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、このような焼結磁石は、きわめて硬く、かつ脆いため、切削などの加工中に割れや欠けが発生し、複雑な形状の製品を作ることとは不可能という問題点を有している。これに対して、鑄造した磁石合金を粉碎し、その微粉末に樹脂を加え混練後、磁場中で成形するいわゆる樹脂結合法が考えられる。この樹脂結合法は、焼結磁石にくらべ磁気性能は落ちるものの、機械的強度は大きく向上するため、焼結法では得られなかった薄肉円筒形などの複雑形状の磁石を作ることができる。しかし、 $R-Fe-B$ 磁石粉末の保磁力は、その粒径に依存しており、十分な保磁力を得るには粒径をその臨界粒径に近づけるために微粉碎を行なうことが必要となってくる。一方、微粉末化された磁石粉末の表面は極めて酸化され易く、かつ多くの欠陥が存在している。保磁力はこの表面の酸化や欠陥に極めて影響を受け易く、単に合金を微粉末化し、樹脂結合するだけでは $iH_c$ が低く、永久

点をも有している。

(問題点を解決するための手段)

本発明の強磁性樹脂組成物とその製造方法は、 $R-Fe-Co-B$ 焼結磁石を粉碎し、その粉末に樹脂を1重量%から20重量%加え混練後、磁場中で成形することを特徴とする。

本発明に使用する樹脂は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれでもよく、成形法も圧縮成形、射出成形、押出し成形そして圧延成形の4つの方法が使用できる。添加する樹脂の量は、1重量%から20重量%までが好ましく、1重量%未満では成形が著しく困難になり、20重量%以上では樹脂の量が多すぎて磁気性能が大巾に低下する。磁石合金の組成を原子比で $R(Fe_{1-x}YCo_xB)_2$ と表わすとき、 $Z$ 値は $4.0 \leq Z \leq 8.0$ が好ましく、 $Z < 4.0$ では $B_r$ が低下し、 $Z > 8.0$ では $iH_c$ が低下するため磁気性能上好ましくない。 $B$ の量は $Y < 0.02$ のとき $iH_c$ が大巾に低下し、 $Y > 0.2$ では $B_r$ が低下するため $Y$ の値は、 $0.02 \leq$

石にCoを加えるとキュリー点が向上する。しかし、 $X > 0.6$ ではBr,  $iH_c$ の減少とも顕著となるため、 $0 \leq X \leq 0.6$ が好ましい。またBの1部を、Zr, Ti, Nb, Al, Ga, Hfの1種または2種以上の元素で置換すると、 $iH_c$ の増加が期待できる。

この磁石合金は、粒径が1から10  $\mu m$ の粒子に粉砕され、成形助剤と混合後磁場中成形され、そして任意の温度で焼結される。さらに熱処理を行えば高 $iH_c$ を有する焼結磁石が得られる。この焼結磁石は、充分に配向されているため、これを原料として樹脂結合磁石を製造する場合、微粉末化する必要がなく、粒径の大きな磁石粉末を使用できる。このため、従来では微粉砕により生じた表面の欠陥、歪みそして酸化が大巾に減少し、高い保磁力が得られる。さらに、幅広い粒度分布を持つことができるため、磁石粉末の高充填が可能となりBrも向上する。

#### (実施例-1)

第1表に示す組成の磁石合金インゴットを、ア

第 1 表

試料名	組 成
1	Ce <sub>0.25</sub> Pr <sub>0.2</sub> Nd <sub>0.55</sub> (Fe <sub>0.90</sub> B <sub>0.10</sub> ) <sub>5-3</sub>
2	Nd(Fe <sub>0.75</sub> Co <sub>0.15</sub> B <sub>0.09</sub> ) <sub>5-7</sub>
3	Ce <sub>0.25</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.55</sub> Dy <sub>0.05</sub> (Fe <sub>0.65</sub> Co <sub>0.25</sub> B <sub>0.10</sub> ) <sub>5-0</sub>
4	Ce <sub>0.25</sub> Pr <sub>0.20</sub> Nd <sub>0.55</sub> (Fe <sub>0.75</sub> Co <sub>0.15</sub> B <sub>0.10</sub> ) <sub>5-3</sub>

第 2 表

試料名	本 発 明 磁 石			比 較 例		
	Br	$iH_c$	(BH) <sub>max</sub>	Br	$iH_c$	(BH) <sub>max</sub>
1	9.7	7.2	19.0	5.1	1.1	2.1
2	10.1	7.0	20.5	6.1	1.5	3.0
3	9.2	9.5	18.5	6.0	2.1	3.5
4	9.8	7.8	19.3	5.5	1.8	2.7

単位は、Br(KG) ;  $iH_c$ (KOe) ; (BH)<sub>max</sub>(MGOe)

比較例の場合、特に $iH_c$ と角形性が低く、またエポキシ樹脂の量も多いため、その磁気性能は極端に低い。実用化はできない。一方本発明磁石は

ルゴン雰囲気下で低周波加熱により溶解し作製する。該インゴットを、振動ボールミルを用い有機溶剤中で微粉砕し、1~10  $\mu m$ の磁石微粉末を得る。この磁石粉末に成形助剤としてステアリン酸亜鉛を加え混合後磁場中で成形する。成形体はその後1020℃から1100℃の温度範囲内の適当な温度で1時間焼結した後急冷し、600℃で1時間時効処理を行う。このようにして得られた焼結磁石を、窒素雰囲気下鉄乳鉢中で、2~80  $\mu m$ の粒径を持った磁石粉末に粉砕する。この粉末にエポキシ樹脂2重量%加え、混練後磁場中で圧縮成形し、さらに成形体を150℃で1時間加熱して樹脂結合型磁石を得る。また比較例として、前述の磁石合金インゴットを振動ボールミルで粉砕して得た、粒径1  $\mu m$ から10  $\mu m$ の微粉末に、エポキシ樹脂4重量%加え混練後、磁場中で圧縮成形し、その成形体を150℃で1時間加熱して樹脂結合型磁石を作製する。本発明樹脂結合型磁石と比較例の磁気性能を第2表に示す。

第2表から判るように(BH)<sub>max</sub>で20(MGOe)以上のものも得られており、これは従来のBm<sub>2</sub>TM<sub>17</sub>(TMはCoを主体とした遷移金属)系樹脂結合型磁石を上回るものであると云える。

#### (実施例-2)

試料名-4の磁石合金インゴットを、実施例-1と同じ方法で焼結、粉砕する。この磁石粉末にエポキシ樹脂を任意の量加えて混練後磁場中成形する。この成形体を150℃×1時間加熱後、磁気測定する。第1図は、エポキシ樹脂の量が磁気性能に及ぼす影響を表している。エポキシ樹脂が20重量%を越えると、磁石粉末の体積率は85%以下になり、その磁気性能は大きく低下し、(フェライト焼結磁石並みになる。)一方、1重量%未満では、磁石内部に空孔等が生じ磁気性能は低下し、機械的特性も低下する。また、0.5重量%以下では成形不良が生じてくる。このため、樹脂の量は1から20重量%が好ましいと言える。

#### (実施例-3)

試料名-1の磁石合金インゴットを、実施例-1と同じ方法で焼結、粉砕する。この磁石粉末にエポキシ樹脂を任意の量加えて混練後磁場中成形する。この成形体を150℃×1時間加熱後、磁気測定する。第1図は、エポキシ樹脂の量が磁気性能に及ぼす影響を表している。エポキシ樹脂が20重量%を越えると、磁石粉末の体積率は85%以下になり、その磁気性能は大きく低下し、(フェライト焼結磁石並みになる。)一方、1重量%未満では、磁石内部に空孔等が生じ磁気性能は低下し、機械的特性も低下する。また、0.5重量%以下では成形不良が生じてくる。このため、樹脂の量は1から20重量%が好ましいと言える。

表わされる系において、 $x$ の値に対する磁石の磁気性能の変化を第2図に示す。(但し、製造法は実施例-1の製造法と同じである)  $\text{Co}$ を添加すると、キュリー点が向上し、希土類-鉄-ボロン系磁石の欠点である温度特性が改良されることはよく知られている。ところが、 $x$ 値は0.8程度までは室温で良好な性能を示すが、その後徐々に低下してゆき $x > 0.6$ では実用上問題が生じてくる。また $\text{Co}$ は高価で戦略上重要な資源であり、大量に使用すると、価格面あるいは安定供給の面から見て問題があると言える。このように、 $x$ 値は0.6以下が好ましいと言える。

## 〔実施例-4〕

原子比で、 $\text{Ce}_{0.25}\text{Pr}_{0.20}\text{Nd}_{0.55}(\text{Fe}_{0.75}-Y\text{Co}_{0.15}\text{Br})_{5.2}$ と表わされる組成で、 $Y$ の値を変化させたときの磁石の磁気性能を図-8に示す。但し、樹脂結合型磁石の製造法は実施例-1の製造法と同じである。 $Y > 0.2$ では、 $iH_c$ が若干増加するものの $B_r$ の減少が大きく好ましくない。また $Y < 0.02$ では $iH_c$ が8 K O e以下となり実用上問題があると

6	$\text{Ce}_{0.25}\text{Pr}_{0.20}\text{Nd}_{0.55}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.08}\text{Ti}_{0.02})_{5.2}$
7	$\text{Ce}_{0.25}\text{Pr}_{0.20}\text{Nd}_{0.55}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.07}\text{Nb}_{0.03})_{5.2}$
8	$\text{Ce}_{0.25}\text{Pr}_{0.20}\text{Nd}_{0.55}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.06}\text{Hf}_{0.03}\text{Al}_{0.01})_{5.2}$
9	$\text{Ce}_{0.25}\text{Pr}_{0.20}\text{Nd}_{0.55}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_{0.02})_{5.2}$

第 4 表

試料 No.	$B_r$ (KG)	$iH_c$ (KOe)	$(BH)_{max}$ (MG Oe)
5	9.7	8.1	19.8
6	9.7	8.0	19.2
7	9.8	8.8	19.8
8	9.6	8.2	19.2
9	9.7	8.2	19.4

第4表から判るように、 $B$ の1部を $Zr$ ,  $Ti$ ,  $Nb$ ,  $Hf$ ,  $Al$ そして $Ga$ などにより置換すると、 $iH_c$ が向上しており、樹脂結合型磁石としてはトップクラスの $(BH)_{max}$ を有した磁石といえる。

## 〔実施例-7〕

$\text{Ce}_{0.25}\text{Pr}_{0.20}\text{Nd}_{0.55}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.10})_{5.2}$ の組成で表

言える。このように $Y$ 値は、 $0.02 \leq Y \leq 0.2$ の範囲が好ましいと言える。

## 〔実施例-5〕

原子比で、 $\text{Ce}_{0.25}\text{Pr}_{0.20}\text{Nd}_{0.55}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.10})_{5.2}$ と表わされる組成において、 $Z$ 値を変化させたときの磁石の磁気性能を図-4に示す。 $Z$ 値は、 $Z < 4.0$ のとき $B_r$ が低くなり、 $Z > 8.0$ のとき $iH_c$ が低くなり良好な磁気特性が得られないため、 $4.0 \leq Z \leq 8.0$ の範囲が好ましいと言える。

## 〔実施例-6〕

第8表に、 $\text{Ce}_{0.25}\text{Pr}_{0.20}\text{Nd}_{0.55}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.10})_{5.2}$ 系において、 $B$ の1部を他元素で置換した磁石合金の組成を示す。この磁石合金を実施例-1と同じ方法を用いて樹脂結合型磁石を作製する。この磁石の磁気特性を第4表に示す。

第 8 表

試料 No.	組 成
5	$\text{Ce}_{0.25}\text{Pr}_{0.20}\text{Nd}_{0.55}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.07}\text{Zr}_{0.03})_{5.2}$

し、その後この焼結磁石を窒素雰囲気下鉄乳鉢中で $2 \mu m \sim 80 \mu m$ の粒子に粉碎する。この粉末にナイロン-12を加え、加熱、混練する。この混合物中のナイロン-12の量を色々変化した系について、15 (K O e) の磁場中で射出成形を行ない樹脂結合型磁石を得る。第5図にナイロン-12の量と磁石の磁気性能の関係を示す。

5重量%以下のナイロン量では、ナイロンと磁石粉末の混合物の流動性が悪くなり、射出成形が不可能になってくる。20重量%以上では、磁気性能がフェライト磁石なみになり、希土類磁石を使うメリットがなくなってくる。

## 〔実施例-8〕

$\text{Ce}_{0.25}\text{Pr}_{0.20}\text{Nd}_{0.55}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.10})_{5.2}$ の組成で表わされる焼結磁石を、実施例-1と同じ方法で作成し、その後この焼結磁石を窒素雰囲気下鉄乳鉢中で $2 \mu m \sim 80 \mu m$ の粒子に粉碎する。この粉末にフェノール樹脂を加え、加熱混練後、磁場中で押出し成形する。第6図にフェノール樹脂の量と磁気性能の関係を示す。4重量%以下の樹脂量

では成形が困難となり、また20重量%以上では磁気性能が低くなりすぎる。使用する樹脂は、フェノール樹脂の他、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステルなどの熱硬化性樹脂、またナイロン、P P B、E V A等の熱可塑性樹脂も同様に使用できる。  
〔実施例-9〕

$Ce_{0.25}Pr_{0.20}Nd_{0.55}(Fe_{0.75}Co_{0.15}B_{0.10})_{5.2}$  の組成で表わされる焼結磁石を実施例-1と同じ方法で作成し、その後この焼結磁石を窒素雰囲気下鉄乳鉢中で $2\mu m \sim 80\mu m$ の粒子に粉碎する。この粉末にE V A (エチレン-酢酸ビニル共重合体)樹脂を加え加熱混練後、磁場中で圧延成形する。第7図にE V A樹脂の量と磁気性能の関係を示す。E V A樹脂の量は7重量%以下では、成形性、機械的強度に問題が生じ、20重量%以上では性能が低くなりすぎる。使用する樹脂はE V A樹脂の他、P V C樹脂あるいは、S B R、N B Rのゴム類も可能である。

〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明によれば、希土類-

鉄-ボロン磁石を焼結後、粉碎して樹脂結合型とすることにより、従来の樹脂結合型磁石を上回る磁気性能、焼結磁石にはない機械的特性、加工性を持った永久磁石が供給できるため、その価格の安さという点から見ても従来にない高いコストパフォーマンスを達成できるという効果を有するものである。

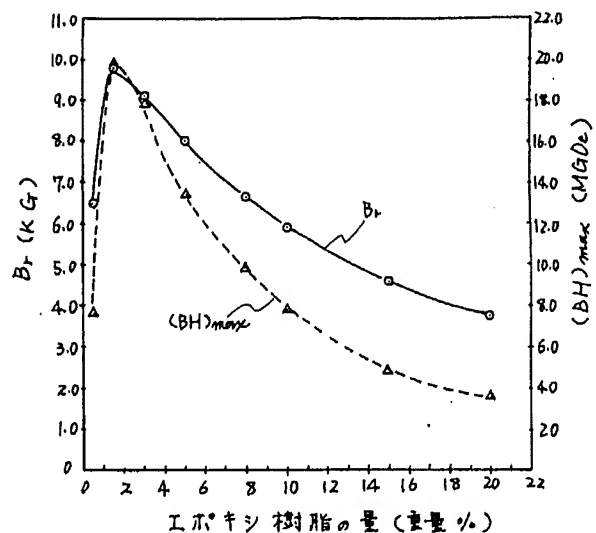
図面の簡単な説明

第1図は、強磁性樹脂組成物中のエポキシ樹脂の量と磁気性能を示す図。

第2図は、 $Ce_{0.25}Pr_{0.20}Nd_{0.55}(Fe_{0.90-x}Co_{0.10}B_{0.10})_{5.2}$  組成においてCo量(x)を変化させたときの樹脂結合型磁石の磁気性能を示す図。

第3図は、 $Ce_{0.25}Pr_{0.20}Nd_{0.55}(Fe_{0.85-y}Co_{0.15}B_{0.10})_{5.2}$  組成においてBの量(y)と樹脂結合型磁石の磁気性能を示す図。

第4図は、 $Ce_{0.25}Pr_{0.20}Nd_{0.55}(Fe_{0.75}Co_{0.15}B_{0.10})_z$  組成において、希土類元素と他元素との比(z)を変化させたときの樹脂結合型磁石の磁気性能を示す図。



第1図

第5図は、強磁性樹脂組成物中のナイロン-12の量と磁気性能を示す図。

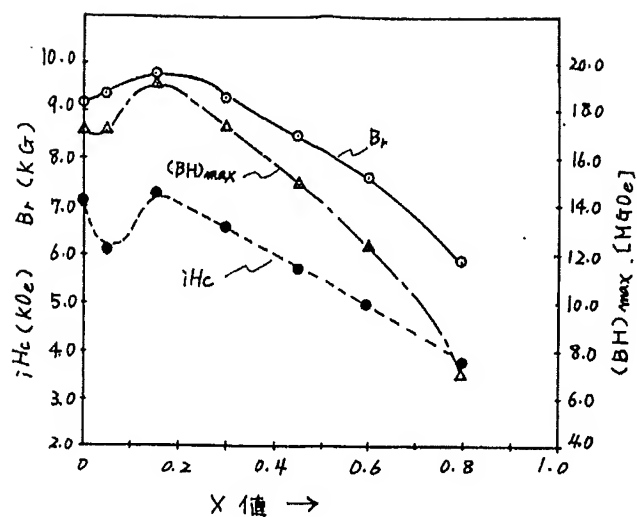
第6図は、強磁性樹脂組成物中のフェノール樹脂の量と磁気性能を示す図。

第7図は、強磁性樹脂組成物中のE V A樹脂の量と磁気性能を示す図。

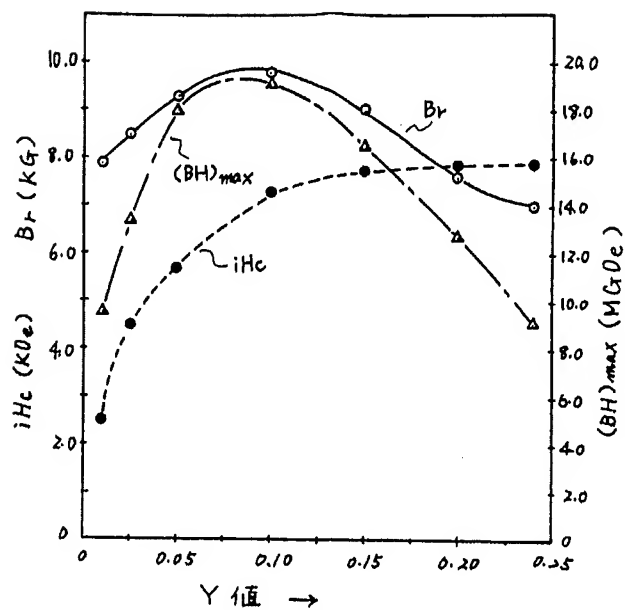
以上

出願人 株式会社諏訪精工舎

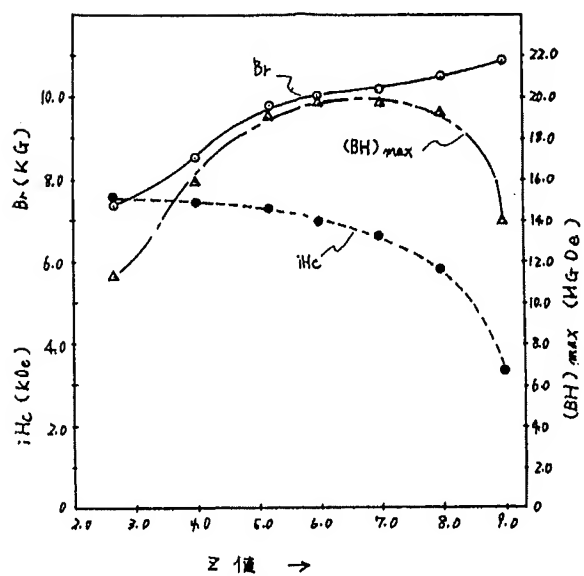
代理人 弁理士 最上 務



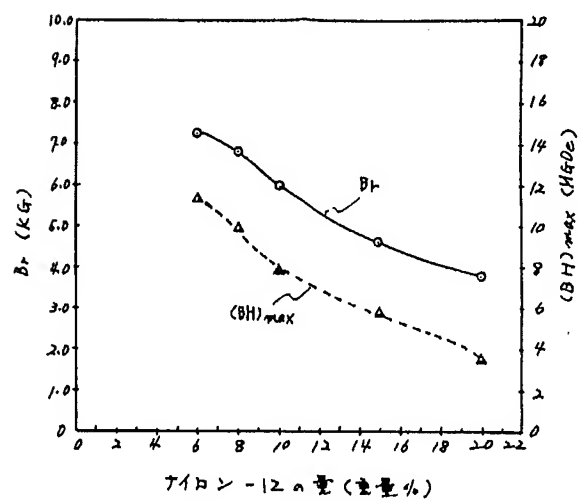
第 2 図



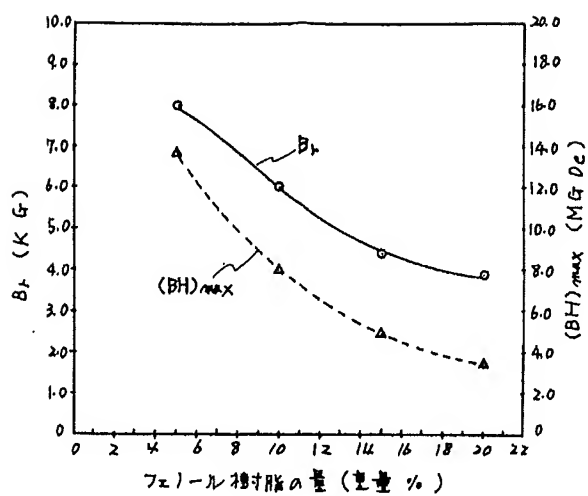
第 3 図



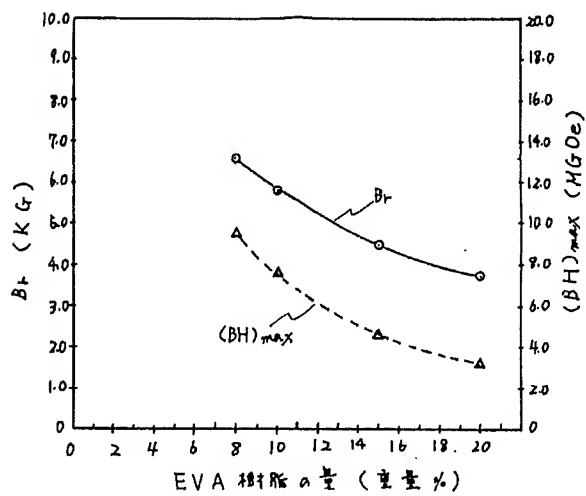
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-151130

(43)Date of publication of application : 31.05.1994

---

(51)Int.Cl.

H01F 1/06

B22F 1/02

C22C 33/02

H01F 1/053

---

(21)Application number : 04-302659

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 12.11.1992

(72)Inventor : FUKUDA YASUTAKA

OTA JUNICHI

SHIMOTOMAI MICHIO

---

(54) ALLOY-POWDER FOR RARE EARTH-TRANSITION METAL PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain alloy powder having a high energy product and formable into complicated shapes, by coating the surfaces of alloy powder having an RE<sub>2</sub>TM<sub>14</sub>B compound as a main substance, by plated specific alloy films.

CONSTITUTION: This alloy powder for permanent magnet is obtained by coating the surfaces of RE<sub>x</sub>TM<sub>11-x-y</sub>By alloy powder of average grain diameter 0.3 to 50μm by plated TM<sub>11-z</sub>X<sub>z</sub> alloy films of thickness 0.1 to 10μm. Here, RE implies a rare earth element containing Y, TM at least one kind of element chosen from Fe, Co, and Ni, TM<sub>11</sub> at least one kind of element chosen from Co and Ni, and X one or two kinds of elements chosen from P and B, and x, y, and z satisfy  $0.12 \leq x \leq 0.3$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.2$ , and  $0.17 \leq z \leq 0.5$ . Consequently, it becomes possible to manufacture rare earth-transition metal permanent magnets in complicated shapes having high energy products and high dimensional precision, by injection molding easily.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-151130

(43)公開日 平成6年(1994)5月31日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/06				
B 2 2 F 1/02	A			
C 2 2 C 33/02	J			

H 0 1 F 1/ 06 A

1/ 04 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-302659

(22)出願日 平成4年(1992)11月12日

(71)出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72)発明者 福田 泰隆

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72)発明者 太田 純一

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72)発明者 下斗米 道夫

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(74)代理人 弁理士 小林 英一

(54)【発明の名称】 希土類-遷移金属系永久磁石用合金粉末

(57)【要約】

【目的】 高エネルギー積を有し、かつ寸法精度が良く、複雑形状の射出成形が可能な希土類磁石用合金粉末を提供する。

【構成】 NiまたはCo-PまたはB合金被膜をメッキした希土類-遷移金属系永久磁石用合金粉末。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径 $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ の $\text{RE}_x \text{TM I}_{1-x-y} \text{B}_y$ 合金粉末の表面を厚さ $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の $\text{TMII}_{1-z} \text{X}_z$ 合金メッキ被膜で被覆してなることを特徴とする希土類-遷移金属系永久磁石用合金粉末。ここでREはYを含む希土類元素、TMIはFe、CoおよびNiから選んだ少なくとも1種以上の元素、TMIIはCoおよびNiから選んだ少なくとも1種以上の元素、XはPおよびBから選ばれた1種または2種の元素であり、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は次の範囲に限定される。

$0.12 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.17 \leq z \leq 0.5$ 。

【請求項2】 平均粒径 $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ の $\text{RE}_x \text{TM I}_{1-x-y} \text{B}_y$ 合金粉末が8at%以下のMg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Hf、Mo、In、Sn、Ta、およびWから選んだ少なくとも1種の元素を含むことを特徴とする請求項1記載の希土類-遷移金属系永久磁石用合金粉末。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高エネルギー積を有する高寸法精度かつ複雑形状の希土類-遷移金属系永久磁石用合金粉末に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化にともないそこで使用される永久磁石もフェライト磁石から高エネルギー積の希土類磁石へと移行しつつある。さらに希土類磁石の中でもサマリウムコバルト系に代わって例えば特公昭61-34242号公報に開示されたネオジウム系磁石が、高磁気特性と、資源的な有利さを武器に、その生産量を伸ばしつつある。また、希土類磁石の中には焼結磁石とプラスチック磁石の2種類が存在し、前者は高密度を達成できるため高エネルギー積磁石、後者は樹脂成形技術を適用できるため複雑形状品が可能という各々の特長を持っている。

【0003】しかし、焼結磁石にはより複雑形状磁石体が望まれていたし、プラスチック磁石には、より高エネルギー積磁石体が望まれていた。両者の特長を合わせもつ方法としてはステンレス鋼などで用いられているMIM(Metal Injection Moulding)法の適用が考えられるが、この方法を希土類磁石に適用するには希土類磁石用合金粉末が活性すぎ、製造工程中に酸化、炭化などの反応が急速に進み磁気特性を大幅に低下させるという問題点があった。

【0004】この問題点を解消する方法としては、希土類磁石用合金粉末表面に金属膜をコーティングすることが考えられる。コーティングの例としては特開昭64-15301号公報においては磁粉表面にNiメッキを施した希土類-鉄系ボンド磁石用合金粉末が提案されてい

る。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明で対象としているMIM法では成形後焼結を行って製品とする。したがって通常のNiメッキでは融点が高過ぎて焼結温度が高くならざるを得ない。結果として焼結体の結晶粒を粗大化させたり、一部液相がでて磁石相の分解がおこり磁気特性を著しく劣化させるという問題点があった。さらにソフト磁性体である純Niが粒界に存在することは逆磁区の発生を容易にし、これまた磁気特性(特に保磁力)を低下させるという問題もあった。本発明は上記問題点を解決し、高エネルギー積を有し、かつ高寸法精度で複雑形状を可能とする希土類-遷移金属系永久磁石用合金粉末を提案することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、平均粒径 $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ の $\text{RE}_x \text{TM I}_{1-x-y} \text{B}_y$ 合金粉末の表面を厚さ $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の $\text{TMII}_{1-z} \text{X}_z$ 合金メッキ被膜で被覆してなることを特徴とする希土類-遷移金属系永久磁石用合金粉末であり、また本発明は、上記の $\text{RE}_x \text{TM I}_{1-x-y} \text{B}_y$ 合金粉に8at%以下のMg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Hf、Mo、In、Sn、Ta、およびWから選んだ少なくとも1種を含むことを特徴とする希土類-遷移金属系永久磁石用合金粉末である。

【0007】ここでREはYを含む希土類元素、TMIはFe、CoおよびNiから選んだ少なくとも1種の元素、TMIIはCoおよびNiからの1種以上の元素、XはPおよびBから選ばれた1種または2種の元素であり、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は次の範囲に限定される。

$0.12 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.17 \leq z \leq 0.5$

## 【0008】

【作用】以下、本発明の構成要因の作用および数値限定理由について述べる。

$\text{RE}_x \text{TM I}_{1-x-y} \text{B}_y$ ：本合金粉は $\text{RE}_2 \text{TM}_{14} \text{B}$ 化合物を主体とするもので、本磁石の磁気特性発現の源となる。

【0009】 $\text{RE}_x \text{TM I}_{1-x-y} \text{B}_y$ の平均粒径 $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ ：粒径は磁石の保磁力に大きな影響を与え、粒径が小さいほど大きな保磁力が得られるが、あまり細かすぎると製造工程での酸化が進行し、逆に保磁力を低下させる。また、粒径が大きいと保磁力を低下させるだけでなく、1粒子中に結晶粒が複数個存在する可能性が大きくなり、磁場中でプレスするさいの配向を低下させ製品としての磁石の残留磁束密度、エネルギー積の低下につながる。したがって平均粒径の上限、下限はそれぞれ $50 \mu\text{m}$ 、 $0.3 \mu\text{m}$ とした。

【0010】 $0.12 \leq x \leq 0.3$ ：REはRE<sub>2</sub>TM

$_{14}B$ 化合物を形成し、大きな保磁力を発現する源である。したがって、 $x$ が0.12に満たない場合、 $RE_2 TM_{14}B$ を形成し得なくなり、保磁力を低下させ、また $x$ が0.3を越えると必然的に他の元素量を低下させ磁気特性（残留磁束密度および保磁力）を低下させる。

【0011】 $0.05 \leq y \leq 0.2$  :  $B$ は $RE_2 TM_{14}B$ を形成するに必須の元素である。したがって $y$ が0.05に満たないと $RE_2 TM_{14}B$ を形成し得なくなり、 $y$ が0.2を越えると必然的に他元素量が低下するため磁気特性を低下させる。したがって $y$ を0.05~0.2の範囲に限定する。

【0012】 $TMII_{1-z} X_z$  合金メッキ被膜厚さ0.1~10 $\mu m$  :  $TMII_{1-z} X_z$  合金メッキ被膜は成形、脱脂時における酸化および炭化から磁場を守るためのものである。したがって0.1 $\mu m$ 未満だとこれらの効果が乏しく、また、10 $\mu m$ を越えると必然的に主相量が低下するため、その被膜厚みを0.1~10 $\mu m$ に限定した。

【0013】 $0.17 \leq z \leq 0.5$  :  $P$ 、 $B$ を使用する理由として $TMII_{1-z} X_z$  膜は脱脂後は焼結助剤として働き、最終的には粒界相として磁石中に残存する。したがって主相 $RE_2 TM_{14}B$ よりも低融点でかつ室温で非磁性であることが要求される。 $RE_2 TM_{14}B$ の融点は組成によって若干異なるが、おおむね1100~1200 $^{\circ}C$ の範囲である。

【0014】 $z$ が0.17に満たないときは、 $TMII_{1-z} X_z$  相は強磁性でかつ1200 $^{\circ}C$ 以上の高融点を示し、また、 $z$ が0.5を越えるとこの相は非磁性ではるが、やはり高融点を示す。したがって $z$ の範囲としては、 $0.17 \leq z \leq 0.5$ とした。

Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Hf、Mo、In、Sn、Ta、およびWから選んだ少なくとも1種を8at%以下：これらの元素は主に保磁力の改善に有効

な元素であるが、8at%を越えて加えた場合、必然的に他元素量が低下するだけでなく、保磁力の改善効果そのものも低下するため、上限は8at%とした。

【0015】金属粉末の射出成形する場合の有機バインダー量の添加量は次の通りである。有機バインダーの添加量はコンパウンドの金型キャビティ内への流動性を支配する要因であり、35vol%未満では合金粉比率が多く、流動性は悪く、充填しがたくなり、一方60vol%を越えると成形体は軟らかく、ひき続いて行う脱脂で形状が崩れてしまうという欠陥が見られる。

【0016】以下に具体的な製造工程を記述するが、本発明の工程は特にこれに限定されるものでない。

所定組成の $RE_x TMII_{1-x-y} B_y$  合金の高周波溶解

合金の粉碎

合金粉末表面への $TMII_{1-z} X_z$  被膜の無電解メッキ

熱可塑性樹脂、ワックス、可塑剤との混練によりコンパウンドとする。

【0017】100~180 $^{\circ}C$ で磁場中射出成形

脱脂、焼結

$TMII-X$ の $X$ は工程において還元剤として次亜磷酸ソーダまたは水素化ホウ素のいずれかを用いることで決まる。すなわち前者だと $TMII-P$ 、後者だと $TMII-B$ となる。 $P$ 、 $B$ の含有量はpHによってコントロールする。

【0018】

【実施例】

実施例1

表1、表2に示す組成からなる合金を高周波溶解により作製し、スタンプミル、ボールミルにて粉碎した。

【0019】

【表1】

(4)

特開平6-151130

【0020】

【表2】

【0021】得られた合金粉末は塩化ニッケル30g/l、次亜リン酸ソーダ10g/l、クエン酸10g/lからなる無電解メッキ液中に投入され激しく攪拌された状態でメッキされた。メッキ後粉末はアセトン中で洗浄、乾燥後メタクリル酸エステル、酢酸ビニル共重合体60wt%、フタル酸エステル25wt%、パラフィンワックス15wt%からなるバインダー混合物を合金粉末1

00gにたいして50vol%添加し、混練後10kOeの磁場中に140℃で射出成形された。成形体は450℃で脱脂後1050～1100℃で焼結された。この時の条件と、磁気特性の関係を表1、2に示す。

【0022】本発明の実施例は、本発明の規定範囲をはずれた組成、もしくは条件で製造された比較例に比べ磁気特性が優れていることは明らかである。

## 実施例2

Nd12at%、Fe41.5at%、Co30at%、Ni9at%、B7.5at%の組成で8 $\mu$ mの粒子径の合金粉について、実施例1と同様の工程を施した。メッキ浴は表3に示すものを用い、被膜をNi-P、Ni-B、Co-P、Co-B等とした場合について磁気特性を被膜組成、厚みとの関係で表4に示した。

【0023】被膜組成もしくは被膜の厚みが本発明の規定範囲をはずれた比較例に比べ、本発明の実施例はいずれも優れた磁気特性を示している。

【0024】

【表3】

【0025】

【表4】

【0026】

【発明の効果】本発明により、高エネルギー積を有する

高寸法精度かつ複雑形状の希土類-遷移金属系永久磁石を射出成形により容易に製造することができる。

---

フロントページの続き(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

H01F 1/053

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-032113

(43)Date of publication of application : 03.02.1998

(51)Int.Cl.

H01F 1/14  
B22F 1/00  
B42D 15/10  
C22F 1/10  
G11B 5/70  
G11B 5/80  
G11B 5/842  
H01F 1/047

(21)Application number : 08-187864

(71)Applicant : TOKIN CORP

(22)Date of filing : 17.07.1996

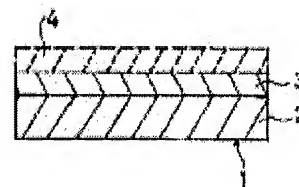
(72)Inventor : HASEBE AKIO  
ISHII MASAYOSHI  
OTSUKI ETSUO

## (54) MAGNETIC CARD AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic card, having superior forgery-preventing effect without using a specific magnetic recording/reproducing device, and to provide the manufacturing method of the magnetic card.

SOLUTION: On a magnetic card 1, the composition of the material of a magnetic layer 3 is expressed by a general formula  $R_xT_{100-x-y}My$  (where R represents one or more kinds of rare-earth elements containing Y as an essential component, T represents one or more elements selected from transition metals Fe, Co, Ni, and essentially including Co, and M represents one or more kinds of Si, Ti, Al, Ga, V, Cr, Mn, Cu, Zr, Nb, Mo, Pd, Hf, Ta, W, Pt and Au) in the range of  $x=16.0$  to  $22.0$  (at%) and  $O \leq y$  (30at%). The magnetic coating material containing oxygen of 100 to 15000ppm, or the powder of two or more kinds are mixed and the magnetic coating material, consisting of



magnetic powder containing oxygen of 100 to 15000ppm, is formed. An alloy ingot, a sintered body, a quenched thin band and reduced powder are prepared. The material is pulverized after hydrogen treatment, the pulverized powder is heat- treated, and the magnetic powder of the magnetic layer of the magnetic card 1 is thus manufactured.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-32113

(43)公開日 平成10年(1998)2月3日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/14			H 0 1 F 1/14	Z
B 2 2 F 1/00			B 2 2 F 1/00	X
B 4 2 D 15/10	5 0 1		B 4 2 D 15/10	5 0 1 E
C 2 2 F 1/10			C 2 2 F 1/10	F
G 1 1 B 5/70			G 1 1 B 5/70	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-187864

(22)出願日 平成8年(1996)7月17日

(71)出願人 000134257

株式会社トーキン

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(72)発明者 長谷部 章雄

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

株式会社トーキン内

(72)発明者 石井 政義

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

株式会社トーキン内

(72)発明者 大槻 悦夫

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

株式会社トーキン内

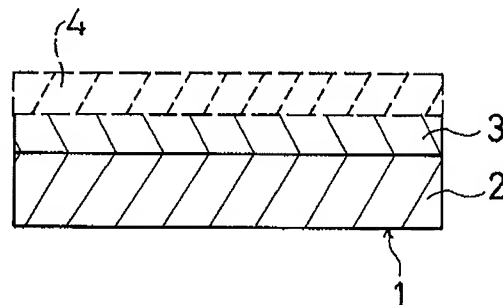
(74)代理人 弁理士 後藤 洋介 (外3名)

(54)【発明の名称】 磁気カードとその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 特殊な磁気記録再生装置を用いずに、優れた偽造防止効果を有する磁気カードとその製造方法を提供する。

【解決手段】 磁気カード1は、磁性層3が一般式 $R_x T_{100-x-y} M_y$  ( $R$ はSmを必須成分としてYを含む希土類元素の1種以上、 $T$ はCo主成分の遷移金属(Fe, Co, Ni)の1種以上、 $M$ はSi, Ti, Al, Ga, V, Cr, Mn, Cu, Zr, Nb, Mo, Pd, Hf, Ta, W, Pt, Auの1種以上)で表され、 $x=16.0\sim 22.0$ (at%),  $0\leq y<30$ (at%)の範囲であり、酸素量が100～15000ppmの磁性粉末からなる磁性塗料か、又は前記組成になるように組成の異なる2種以上の粉末を混合し、含有される酸素量が100～15000ppmの磁性粉末からなる磁性塗料により形成されている。磁気カード1の磁性層の磁性粉末は、合金インゴット、焼結体、急冷薄帯及び還元粉末の内の1種以上を用意し、水素処理後、粉碎を行い、粉碎粉末に熱処理を施すことにより作製する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁気カードにおいて、磁性層が、一般式、 $R_x T_{100-x-y} M_y$ （但し、Rは、Smを必須成分としてYを含む希土類元素から選択された少なくとも1種、Tは、Coを主成分とする遷移金属（Fe、Co、Ni）の内から選択された少なくとも1種、Mは、Si、Ti、Al、Ga、V、Cr、Mn、Cu、Zr、Nb、Mo、Pd、Hf、Ta、W、Pt、およびAuの内少なくとも1種）で表され、Rの組成値 $x$ は16.0～22.0、Mの組成値 $y$ は $0 \leq y < 30$ （いずれもat%）の範囲であり、酸素量が100～15000ppmである磁性粉末からなる磁性塗料か、あるいは前記組成になるように組成の異なる2種以上の粉末を混合し、含有される酸素量が100～15000ppmである磁性粉末からなる磁性塗料により形成されていることを特徴とする磁気カード。

【請求項2】 請求項1記載の磁気カードにおいて、前記磁性層は、少なくともその構成粒子が一方に配向していることを特徴とする磁気カード。

【請求項3】 請求項1又は2記載の磁気カードにおいて、前記磁性粉末は、合金インゴット、焼結体、急冷薄帯及び還元粉末の内の少なくとも一種を水素処理後粉砕を行い、粉砕粉末に熱処理を施すことにより得られる処理粉末であることを特徴とする磁気カード。

【請求項4】 請求項3記載の磁気カードの製造方法において、前記急冷薄帯は、R、TおよびMを融解した溶湯を50℃/秒以上の速度で急冷することによって作製されたものであることを特徴とする磁気カードの製造方法。

【請求項5】 請求項3記載の磁気カードの製造方法において、前記還元粉末を、R、T、及びMの酸化物から、カルシウムを用いこの酸化物を還元し作製したものであることを特徴とする磁気カードの製造方法。

【請求項6】 請求項1記載の磁気カードを製造する方法において、前記磁性粉末を、合金インゴット、焼結体、急冷薄帯及び還元粉末の内の少なくとも一種を用意し、水素処理後、粉砕を行い、粉砕粉末に熱処理を施すことにより作製することを特徴とする磁気カードの製造方法。

【請求項7】 請求項6記載の磁気カードの製造方法において、前記急冷薄帯は、R、TおよびMを融解した溶湯を50℃/秒以上の速度で急冷することによって作製されたものであることを特徴とする磁気カードの製造方法。

【請求項8】 請求項6記載の磁気カードの製造方法において、前記還元粉末を、R、T、及びMの酸化物から、カルシウムを用いこの酸化物を還元し作製することを特徴とする磁気カードの製造方法。

【請求項9】 請求項6乃至8の内のいずれかに記載の磁気カードを製造する方法において、前記磁性層に一方

向磁界を印加し、前記磁性層を配向させる処理を行うことを特徴とする磁気カードの製造方法。

【請求項10】 請求項1記載の磁気カードを製造する方法において、前記磁性層を形成する磁性粉末を、溶解法、粉末冶金法、液体急冷法または還元法によって作製された合金又は合金粉末に、水素処理を施すことにより作製することを特徴とする磁気カードの製造方法。

【請求項11】 請求項9記載の磁気カードを製造する方法において、前記水素処理は、液体窒素温度から200℃の温度範囲で行われることを特徴とする磁気カードの製造方法。

【請求項12】 請求項10又は11記載の磁気カードを製造する方法において、前記磁性粉末は、前記水素処理した後、粉砕し、その粉末または混合粉末を、真空あるいは不活性雰囲気中で600℃～1100℃の温度範囲で熱処理を施して作製することを特徴とする磁気カードの製造方法。

【請求項13】 請求項10記載の磁気カードの製造方法において、前記液体急冷法によって作製される合金又は合金粉末は、R、TおよびMを融解した溶湯を50℃/秒以上の速度で急冷することによって作製された急冷薄帯からなることを特徴とする磁気カードの製造方法。

【請求項14】 請求項10記載の磁気カードの製造方法において、前記還元法によって作製される合金又は合金粉末は、R、T、及びMの酸化物から、カルシウムを用いこの酸化物を還元し作製された粉末であることを特徴とする磁気カードの製造方法。

【請求項15】 請求項10乃至14の内のいずれかに記載の磁気カードを製造する方法において、前記磁性層に一方磁界を印加し、前記磁性層を配向させる処理を行うことを特徴とする磁気カードの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気カード及び磁気カードの製造方法に関し、特に、記録した所定の情報を消去あるいは上書き等の書換えが困難もしくは不可能である、偽造防止に優れた磁気カード及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】乗車券、テレホンカード、プリペイドカードなどの金券として利用されている磁気カード類は、カードを利用する毎に所定の装置で、カードに設けられた磁気記録層に残金等の所定の情報を書き換えることにより使用されている。これらのカードには、偽造防止の策として、磁気記録層に保護層を設ける、あるいは磁気記録層を多層にする、または使用毎にカードにパンチ穴を開ける等の工夫が施されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、磁気カードの普及と共に、磁気カードの情報を再生、記録する装置

技術も発達し、磁気カードに記録した情報を容易に読み取り、さらには情報を書き込むことまで可能となった。具体的には、磁気記録カードの使用毎に、新しい情報を含む全情報が、旧情報の上にオーバーライトされる形で書き換えられるため、カードの情報を記録、再生する装置があれば、容易に情報の書換えが行え、これにより、カードの偽造が容易に行えることになり、近年磁気カードの偽造が目だって増えてきた。

【0004】この原因として、磁性層の保磁力が2～3 kOeと低いことにあると考えられる。つまり、保磁力が低いと従来の磁気記録、再生装置で容易に情報の書換えができ、カードの偽造が可能となる。

【0005】そこで、本発明の技術的課題は、かかる現状に鑑み、情報の記録は容易に行えるが、記録した情報の消去、書換えが困難（不可能）であるため、従来のような偽造を目的とした情報消去、書き込みが不可能である磁気カードとその製造方法を提供することにある。

【0006】また、本発明の他の技術的課題は、従来のものと比較し、特殊な磁気記録再生装置を用いずに、優れた偽造防止効果を有する磁気記録カードとその製造方法を提供することにある。

【0007】更に、本発明の別の技術的課題は、保磁力が高いため一度記録した情報の消去、書換えが困難又は不可能である磁気カードとその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、第一に初期情報記録する際、長手方向に一箇所以上の未記録部分を残し記録を行い、更にその後、順次新しい情報を記録する際には、既存の情報を消去することなく、未記録部分に新規情報を記録する方法を検討した。その結果、特別な磁気記録、再生装置を用いる必要がなく、また、優れた偽造防止効果を有する磁気記録方式および磁気記録媒体とその製造方法を見だし、既に提案している（特願平6-143695号、国内優先権主張、特願平6-320091号、参照）。更に、本発明者らは、調査を継続した結果、より優れた偽造防止効果を有する磁気カードおよびその製造方法を見だし、本発明を成すに至ったものである。

【0009】本発明の磁気カードにおいて、磁性層を形成する磁性粉として、一般式、 $R_x T_{100-x-y} M_y$ （但し、Rは、Smを必須成分としてYを含む希土類元素から選択された少なくとも1種、Tは、Coを主成分とする遷移金属（Fe、Co、Ni）の内から選択された少なくとも1種、Mは、Si、Ti、Al、Ga、V、Cr、Mn、Cu、Zr、Nb、Mo、Pd、Hf、Ta、W、Pt、及びAuの内少なくとも1種）で表され、Rの組成値xは16.0～22.0、Mの組成値yは $0 \leq y < 30$ （いずれもat%）の範囲であり、酸素量が100～15000ppmである磁性粉、あるいは

前記組成になるように組成の異なる2種以上の粉末を混合し、含有される酸素量が100～15000ppmである混合粉末を使用している。

【0010】本発明において、磁気カードの偽造防止効果をより向上させる手段としては、前記磁性粉の保磁力をより高くすることが最も効果的である。前記磁性粉の保磁力は、粉末粒径を小さくすることにより高くなるため、保磁力を高めるためには、磁性粉を粉砕する工程において、より細かくかつ工業的には効率よく粉砕することがキーポイントとなる。

【0011】本発明では、溶解法、液体急冷法、粉末冶金法、または還元法により作製した合金あるいは合金粉末に対し、液体窒素温度から200℃の温度範囲で水素処理を施すことにより、合金あるいは合金粉末の粉砕性を向上させ、その後の粉砕工程において、より粒径の小さい粉末を短時間で得ることが可能となり、そのため、磁性粉の保磁力が向上し、より偽造効果に優れた磁気カードの提供が可能となることを見いだしたものである。

【0012】本発明の磁気カードは、より高保磁力で、かつ着磁性に優れた特性を有するものである。

【0013】本発明における上記磁気カードの保磁力は、記録情報の消去あるいは上書きが困難（不可能）であるために、3.5 kOe以上で、かつ保磁力を有効に発現するために保磁力の1/2以下の印加磁界で飽和磁化の25%以上の磁化を有することが好ましい。

【0014】ここで、本発明における高保磁力でかつ着磁性の良好な磁性粉としては、一般式、 $R_x T_{100-x-y} M_y$ （ただし、RはSmを必須成分としてYを含む希土類元素から選択された少なくとも1種、Tは、Coを主成分とする遷移金属（Fe、Co、Ni）の内から選択された少なくとも1種、Mは、Si、Ti、Al、Ga、V、Cr、Mn、Cu、Zr、Nb、Mo、Pd、Hf、Ta、W、PtおよびAuの内少なくとも1種）で表され、Rの組成値xは16.0～22.0、Mの組成値yは $0 \leq y < 30$ （いずれもat%）の範囲であり、酸素量が10～15000ppmである磁性粉、あるいは前記組成になるように組成の異なる2種以上の粉末を混合し、含有される酸素量が10～15000ppmである混合粉末が適当である。本発明において、磁性層を構成する磁性粉の製造方法としては、溶解法、液体急冷法、粉末冶金法、還元法によつて得られた上記組成の合金あるいは合金粉末を液体窒素温度から200℃の温度範囲で水素処理した後、粉砕し、その後真空もしくは不活性雰囲気下で600～1100℃の温度で熱処理を施し粉末を得る方法が適当である。または、組成の異なる2種類以上の粉末を混合した混合粉末も適当であり、製造方法としては、合金あるいは合金粉末を上記と同様の方法で水素処理した後、合金あるいは合金粉末を上記組成になるように混合粉砕し、その後真空もしくは不活性雰囲気下で600～1100℃の温度で熱処理を

施し粉末を得る方法が適当である。

【0015】ここで、上記組成の限定理由は、一般式、 $R_x T_{100-x-y} M_y$  において、 $x$ が16.0at%以下では、保磁力が低下し、22.0at%以上では磁化が低下し好ましくないからであり、また、 $M$ は30at%以下であると保磁力の低下が見られ好ましくない。

【0016】また、酸素量の限定理由としては、酸素混入により酸素が $Sm$ と $Sm_2 O_3$ 化合物を形成するため、実際に磁性化合物を形成する $Sm$ 値が減少し、酸素量が15000ppm以上になると、 $Sm_2 O_3$ 以外に軟磁性相が出現し、保磁力の低下を招くことになる。また酸素量が100ppm以下の粉末は工程上作製が困難である。

【0017】また、水素処理が液体窒素温度以下では、冷却コストが高く好ましくなく、200℃以上の温度では粉砕性の向土効果がほとんどみられず好ましくない。

【0018】また、本発明において、熱処理温度が600℃以下および1100℃以上の場合、保磁力の低下が起こり好ましくない。

【0019】また、基体上に形成される磁性層は、磁性粉をバインダーと共に混練した磁性塗料を塗布乾燥することにより形成される。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【0021】(第1の実施の形態)純度99.0%以上の $Sm$ 、 $Co$ を溶解して $Sm19.2at\%$ 、 $Co80.8at\%$ の組成の合金を作製した。その後、-190℃～250℃の温度の水素雰囲気中で合金に水素処理を施し、ボルテックスを用いて4時間粉砕を行った。得られた粉末の平均粒径を下記表1に示した。更に、得られた粉末に1000℃で $Ar$ 雰囲気中15分間熱処理を施し、室温まで急冷を行った。

【0022】熱処理後の粉末を、下記表2に示す割合で樹脂、溶剤と混合し磁性塗料を作製した。得られた磁性塗料を、ポリエチレンテレフタレート(PET)の基体上に塗布厚さ20 $\mu m$ になるように塗工を行い、乾燥し基体上に磁性層を形成した。得られた磁気カードの磁気特性を振動試料型磁力計(V.S.M)を用いて測定した。その結果を下記表1に示す。尚、比較例として、本発明と同組成の合金を、水素処理を行わず、粗粉砕をした後、ボルテックスで4時間粉砕して得られた粉末を、第1の実施の形態と同条件で熱処理した粉末の結果も下記表1に示した。

【0023】

【表1】

No.	水素処理温度 (℃)	粉砕粒径 ( $\mu m$ )	着磁性 $B(H_{c2}/2)/B_{18}$ (%)	保磁力 $H_{c2}(T)$ (kOe)
1	-190	0.9	80.2	10.3
2	-100	1.0	80.6	10.9
3	0	1.1	81.1	11.8
4	25	1.0	81.5	11.1
5	100	1.2	80.3	10.5
6	195	1.3	80.4	9.8
7	250	1.7	72.2	7.5
比較例	—	1.8	70.4	7.2

【0024】

【表2】

材 料 名	割 合
$Sm-Co$ 磁性粉末	40重量部
アクリル系樹脂	17重量部
塩化ビニール、酢酸ビニル共重合樹脂	28重量部
溶 剤	100重量部

【0025】上記表1に示すように、比較例と比較して、水素処理温度-190～200℃で粉砕粒径が小さく、かつ磁気特性が良好な結果が得られた。

【0026】さらに各カードに対し、従来のリーダライタ(記録磁界:5kG)を用い、FM方式で記録し、再

生を行ったところ、いずれのカードでも良好な記録信号が検出された。次に、この磁気ヘッドを用い記録信号の消去を行ったところ、いずれのカードでも、記録信号は消去前の50%以上の出力で残留し消去され難かった。しかし、水素処理温度250と比較例の試料のカードでは、他のカードと比較して、記録信号の残留率は約10%低下した。

【0027】また、これは溶解法だけにかかわらず、液体急冷法、粉末冶金法、還元法を用いて作製した合金あるいは合金粉末においても同様の結果となった。

【0028】(第2の実施の形態)純度99.0%以上の $Sm$ 、 $Co$ 、添加元素を溶解して下記表3に示す組成の合金を作製し、第1の実施の形態と同様の方法で、水素吸蔵、粉砕、熱処理、そして磁性層を形成した磁気力

ードを作製した。得られた磁気カードの磁気特性をV. S. Mを用いて測定した。結果を表3に示した。

【0029】

【表3】

No.	組 成	着 磁 性 $B(H_{CJ}/2)/B_{18}(\%)$	保 磁 力 $H_{CJ}(T) (kOe)$
8	$Sm_{19.0}Co_{79.8}Cr_{1.2}$	79.0	12.8
9	$Sm_{19.1}Co_{79.8}Mn_{1.1}$	77.8	11.0
10	$Sm_{18.9}Co_{80.2}Cu_{0.9}$	76.9	12.3
11	$Sm_{19.0}Co_{80.3}Zr_{0.7}$	77.9	12.7
12	$Sm_{19.2}Co_{80.2}Nb_{0.6}$	78.8	11.8
13	$Sm_{19.2}Co_{80.0}Mo_{0.8}$	77.0	10.9
14	$Sm_{19.2}Co_{80.1}W_{0.7}$	79.1	12.4
15	$Sm_{19.0}Co_{80.1}Ta_{0.9}$	76.0	10.8
16	$Sm_{18.9}Co_{80.4}Hf_{0.7}$	76.1	10.5
17	$Sm_{19.0}Co_{80.3}Pd_{0.7}$	77.6	11.1
18	$Sm_{19.1}Co_{80.2}Au_{0.7}$	77.4	10.8
19	$Sm_{19.0}Co_{80.2}Pt_{0.8}$	77.8	11.2

【0030】上記表3に示した元素を添加した場合でも良好な結果が得られた。さらに、第5の実施の形態と同様の方法で、各カードに記録を施し、消去を行ったところ、全てのカードにおいて記録信号が消去前の50%以上の出力で残留し消去され難かった。

【0031】尚、添加元素を、2種類以上添加しても、良好な結果が得られることは容易に推測される。

【0032】(第3の実施の形態)図1は、本発明の第1の実施例の形態による磁気カードの部分断面図である。図1に示すように、この磁気カード1は、乗車券、テレホンカード、あるいはプリペイドカードなどの金券として利用されている。この、磁気カード1はポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂からなる基体2の主面上に、磁性塗料を塗布することによって磁性層3を形成し、さらにその上に必要に応じて保護層4を形成したものである。

【0033】図2は、図1の磁気カードの磁気記録方法を説明するための磁性層3の面からみた平面図である。図2に示すように、磁気カード1の磁性層3には磁気カード1の長手方向での両端間にのびたストライプ状の情報記録層5が設けられている。情報記録領域5は、図2では便宜のため明瞭に黙視でき得るように記載したが、実際には黙視できない形態で設けられることが望ましい。また、情報記録領域5には、初期情報としての情報を、長手方向に隣接した複数の記録の集まりとして磁気的に記録しておく。従って、情報記録領域5の情報を既に記録している部分は斜線(ハッチング)を施して示した。

【0034】情報記録領域5には長手方向に隣接して既存の情報領域51と未記録部分の情報領域52とが設け

られている。既存の情報領域51には、固定情報を記録しておく。磁気カード1を使用する毎に、順次新しい情報を記録する際には、既存の情報領域51の記録情報を消去することなく、未記録部分の情報記録領域52に新規情報を記録する。尚、ここで一旦記録された未記録部分の情報領域52の可変情報の書換えは困難であるが、複数の記録のうち、選ばれた記録を磁気的に消去することのみによって行う。この場合、磁気記録・再生装置によって、既存の固定情報及び可変情報を読み込み、処理回路により既存の固定情報を参照して可変情報に所定の処理を施した後、磁気記録・再生装置により未記録部分の情報領域52から複数の記録のうち、選ばれた記録を磁気的に消去することで可変情報の書換えを行うことができる。

【0035】次に、磁気カード1の磁性層3を形成するための磁性粉末について説明する。純度99.0%以上のSm、Coを溶解して下記表4に示す組成の合金を作製し、室温で水素吸蔵を行い、得られた粉末をボルテックスを用いて微粉碎を行い、平均粒径が1.5~3.0 $\mu m$ の粉末を得た。さらに得られた粉末に1000℃でAr雰囲気中15分間熱処理を施し、室温まで急冷を行った。

【0036】熱処理後の粉末を次の表5に示す割合で樹脂、溶剤と混合し磁性塗料を作製した。

【0037】得られた磁性塗料を、ポリエチレンテレフタレート(PET)の基体上に塗布厚さ20 $\mu m$ になるように塗工を行い、乾燥し基体上に磁性層を形成した。得られた磁気カードの磁気特性を振動試料型磁力計(V. S. M)を用いて測定した。結果を下記表4、図3に示す。Sm値16.0at.%以上、22.0at.%

以下で、また酸素量が15000ppm以下で保磁力が大きく、かつ着磁性の良好な結果が得られた。

【0038】さらに各カードに対し、従来のリーダライタ（記録磁界、5KG）を用い、FM方式で記録し、再生を行ったところ、Sm値22.9at%、または酸素量が15000ppm以上の磁性粉を用いたカードでは、記録信号出力が小さく、検出が困難であったが、それ以外のカードでは、良好な記録信号が検出され、記録がなされていた。次に、この磁気ヘッドを用い記録信号の消去を行ったところ、Sm値15.1at%と22.9at%と酸素量が15000ppm以上の磁性粉を用いたカードでは、記録信号が消去前の10%以下の出力

に減衰し消去され易く、その他のカードでは、記録信号が消去前の50%以上の出力で残留し消去され難かった。

【0039】また、これはインゴットだけにかかわらず、急冷粉末、焼結体、RD粉末においても同様の結果となった。

【0040】以上のことから、Sm値16.0~22.0at%で酸素量が15000ppm以下の磁性粉を用いたカードで良好な結果が得られた。

【0041】

【表4】

2元素の特性と組成

Lot.No	Sm (at%)	Co (at%)	着磁性 $B(H_{c2}/2) / B_{18}$ (%)			
			2000 ppm	7000 ppm	12000 ppm	16000 ppm
20	15.1	84.9	69.1	66.1	67.5	52.1
21	16.2	83.8	78.6	79.2	79.8	68.2
22	17.7	82.3	82.3	80.2	79.8	66.5
23	19.3	80.7	81.2	81.1	81.8	66.2
24	21.4	78.6	72.2	70.5	78.2	67.5
25	22.9	77.1	61.5	61.6	63.5	67.0

【0042】

【表5】

成 分	配 合 比
Sm-Co磁性粉末	40重量部
アクリル系樹脂	17重量部
塩化ビニール、酢酸ビニル共重合樹脂	28重量部
溶 剤 (トルエン)	100重量部

【0043】（第4の実施の形態）次に、第3の実施の形態の結果を参考にして、純度99.0%以上のSm、Coと純度99.0%以上の添加元素、各1種類を溶解して下記表6に示す組成の合金を作製し、第3の実施の形態と同様の方法で水素吸蔵、粉碎、熱処理を行い、第3の実施の実施と同様の方法で、磁性層を形成した磁気カードを作製した。磁気カードの磁気特性を振動試料型磁力計（V. S. M）を用いて測定した。結果を下記表7に示す。添加元素を添加しても良好な結果が得られた。さらに、第3の実施の形態と同様の方法で、各カードに記録を施し、消去を行ったところ、全てのカードとも記録信号が消去前の50%以上の出力で残留し消去され難かった。

【0044】また、これはインゴットだけにかかわらず、急冷粉末、焼結体、RD粉末においても同様の結果となった。

【0045】以上のことより、第3の実施の形態における2元素でも良好な結果が得られていたが、さらに添加元素、各1種類を添加しても良好な結果が得られた。

【0046】

【表6】

添加元素の組成

Lot.No	Sm (at%)	Co (at%)	添加元素 (at%)
26	19.1	68.7	Al, 12.2
27	19.2	69.2	Si, 11.6
28	18.9	72.9	Ti, 8.2
29	19.0	71.8	Ga, 9.2
30	19.1	73.3	V, 7.6

【0047】

【表7】



添加元素組成と磁気特性

組 成 (at%)	保 磁 力 (kOe)	着 磁 性 (%)
Sm <sub>19.1</sub> Co <sub>68.7</sub> Al <sub>12.2</sub>	15.0	76.5
Sm <sub>19.2</sub> Co <sub>69.2</sub> Si <sub>11.6</sub>	14.6	74.5
Sm <sub>18.9</sub> Co <sub>72.9</sub> Ti <sub>8.2</sub>	12.4	75.3
Sm <sub>19.0</sub> Co <sub>71.8</sub> Ga <sub>9.2</sub>	11.4	72.8
Sm <sub>19.1</sub> Co <sub>73.3</sub> V <sub>7.6</sub>	11.3	78.6

【0048】(第5の実施の形態) 前述した第4の実施の形態において、純度99.0%以上のSm, Coと純度99.0%以上のAl, Siを溶解して下記表5に示す組成の合金を作製し、第3の実施の形態と同様の方法で水素吸蔵、粉砕、熱処理を行い、第3の実施の形態と同様の方法で、磁性層を形成した磁気カードを作製した。磁気カードの磁気特性を振動試料型磁力計(V. S. M)を用いて測定した。結果を下記表8、図4に示す。Al, Siを30at%以上、添加した磁性粉末は保磁力の低下が見られた。0~30at%添加した磁性

添加元素組成と磁気特性

粉末は、良好な結果が得られた。さらに第1の実施の形態と同様の方法で、各カードに記録を施し、消去を行ったところ、Al, Siを30at%以上の磁性粉を用いたカードでは、記録信号が消去前の10%以下の出力に減衰し消去され易く、その他のカードでは、記録信号が消去前の50%以上の出力で残留し消去され難かった。

【0049】以上のことから、Al, Siを0~30at%の磁性粉を用いたカードで良好な結果が得られた。

【0050】

【表8】

Lot. No	Sm (at%)	Co (at%)	Al (at%)	Si (at%)	着磁性 (%)
31	19.0	76.4	4.6	—	72.0
32	19.2	72.3	8.5	—	74.2
33	19.1	68.7	12.2	—	76.5
34	19.1	63.1	17.8	—	77.1
35	19.0	59.8	22.2	—	78.5
36	19.0	55.2	25.8	—	78.5
37	19.0	49.5	31.2	—	79.0
38	19.0	75.8	—	5.2	71.1
39	19.2	72.6	—	8.2	72.8
40	19.2	69.2	—	11.6	74.5
41	19.0	64.1	—	16.9	75.8
42	19.1	59.1	—	21.8	76.8
43	19.2	54.7	—	26.1	77.0
44	19.0	49.5	—	31.5	78.0

【0051】(第6の実施の形態) 第5の実施の形態においてSm<sub>19.1</sub>Co<sub>68.7</sub>Al<sub>12.2</sub>組成の粉末を1000℃で熱処理を施した磁性粉を用い第3の実施の形態と同様の方法で作製した磁性塗料を、PET基体上に塗布した後、カード面と平行に、0~10kOeの磁界を印加し磁性分を配向し、その後、乾燥し基体上に磁性層を形成した磁気カードを得た。得られた磁気カードの磁気特

性をVSMを用い配向方向と平行に磁界を印可し測定した。その結果、配向処理を施すことにより、保磁力は低下せず着磁性が最大6%程度良くなった。

【0052】以上のことより、磁性粉末を用い、磁性分を形成する際、配向処理を施しても特性劣化は見られず良好な結果が得られた。

【0053】

【発明の効果】以上、説明した通り、本発明では、保磁力3.5kOe以上でかつ保磁力の1/2以下の印加磁界で飽和磁化の25%以上の磁化を有する磁性層が、情報の記録は容易に行えるが、記録した情報の消去、書換えが困難又は不可能であることに着目したもので、磁気記録媒体の面内長手方向に磁気記録をする方法において、第一に初期情報記録する際、長手方向に一箇所以上の未記録部分を残し記録を行い、更にその後、順次新しい情報を記録する際には、既存の情報を消去することなく、未記録部分に新規情報を記録することができる。従って、本発明によれば、情報の記録は容易に行えるが、記録した情報の消去、書換えが困難又は不可能であるため、偽造を目的とした情報消去、書き込みが不可能である磁気記録用カードが得られる。

【0054】従って、本発明は工業上極めて有益である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第3の実施の形態による磁気カードを示す部分断面図である。

【図2】図1の磁気カードへの磁気記録方法の説明に供せられる平面図である。

【図3】図1の磁気カードの磁気特性を示す図である。

【図4】本発明の第3の実施の形態の携帯による磁気カードの磁気特性を示す図である。

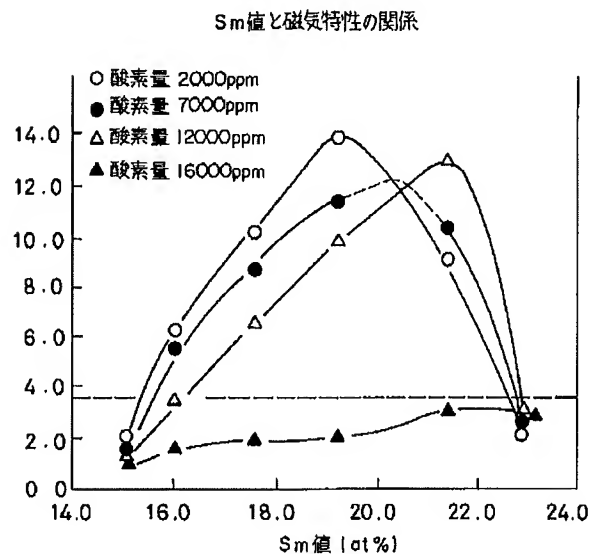
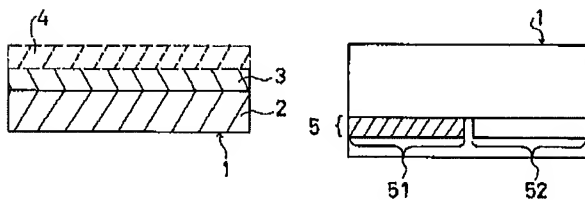
#### 【符号の説明】

- 1 磁気カード
- 2 基体
- 3 磁性層
- 4 保護層
- 5 情報記録領域
- 51 既存の情報領域
- 52 未記録部分の情報記録領域

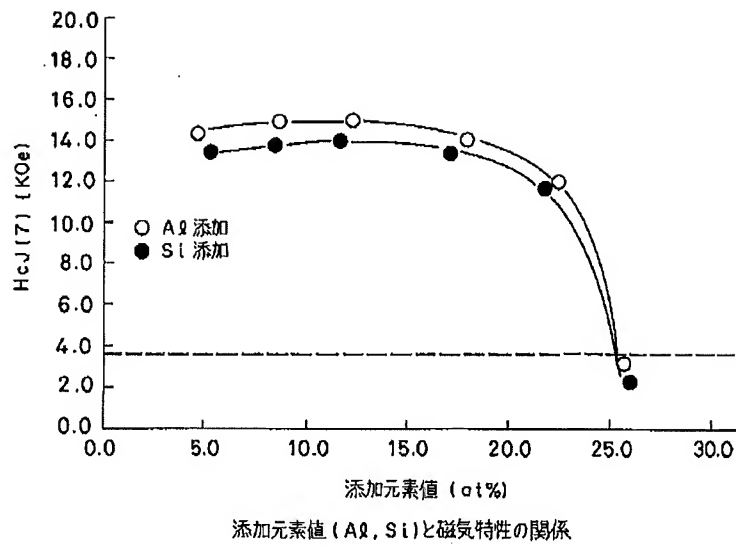
【図1】

【図2】

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B	5/80		G 1 1 B	5/80
	5/842			5/842
H 0 1 F	1/047		H 0 1 F	1/06
				Z
				J

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-161302

(43)Date of publication of application : 04.06.2002

(51)Int.Cl. B22F 1/00  
B22F 9/00  
C22C 38/00  
H01F 1/06

(21)Application number : 2001-277656 (71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS  
CO LTD

(22)Date of filing : 13.09.2001 (72)Inventor : TOMIZAWA HIROYUKI  
KANEKO YUJI

(30)Priority

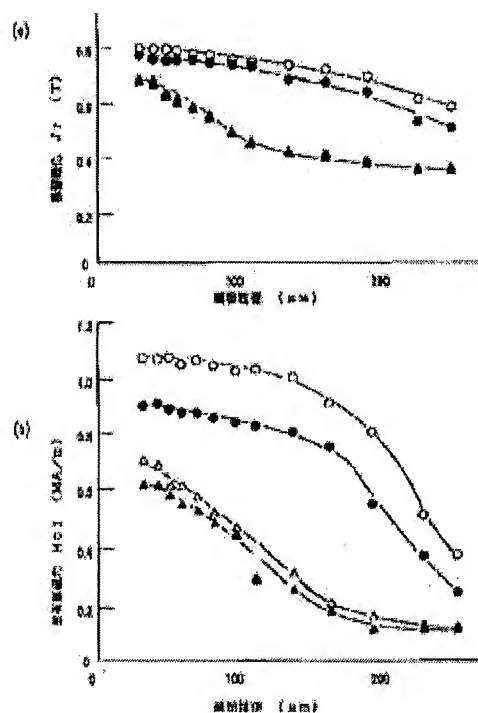
Priority number : 2000282412 Priority date : 18.09.2000 Priority country : JP

## (54) ALLOYED MAGNETIC POWDER FOR PERMANENT MAGNET AND MANUFACTURING METHOD FOR THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To mass-produce alloyed rare-earth magnetic powder having high coercive force by using the gas atomization method.

SOLUTION: Spherical powder is formed by spraying molten alloyed pig iron containing R (R is at least one kind of rare-earth elements including Y.) of  $\geq 20$  wt.% and  $\leq 40$  wt.%, T (T is a transition metal including Fe as the main component.) of  $\geq 60$  wt.% and  $\leq 79$  wt.%, and Q (Q is an element including B (boron) and C (carbon)) of  $\geq 0.5$  wt.% and  $\leq 2.0$  wt.%, in the non-oxidative atmosphere. After that, the spherical powder is heat-treated at a temperature of  $\geq 500^\circ\text{C}$  and  $\leq 800^\circ\text{C}$ .



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-161302

(P2002-161302A)

(43) 公開日 平成14年6月4日(2002.6.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース*(参考)
B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	Y 4 K 0 1 7
	9/00	9/00	D 4 K 0 1 8
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	C 5 E 0 4 0
H 0 1 F 1/06		H 0 1 F 1/06	3 0 3 D
			A
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-277656(P2001-277656)

(22) 出願日 平成13年9月13日(2001.9.13)

(31) 優先権主張番号 特願2000-282412(P2000-282412)

(32) 優先日 平成12年9月18日(2000.9.18)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 富澤 浩之

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 金子 裕治

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74) 代理人 100101683

弁理士 奥田 誠司

Fターム(参考) 4K017 AA04 BA06 BB12 EB00

4K018 BA18 BC01 KA45

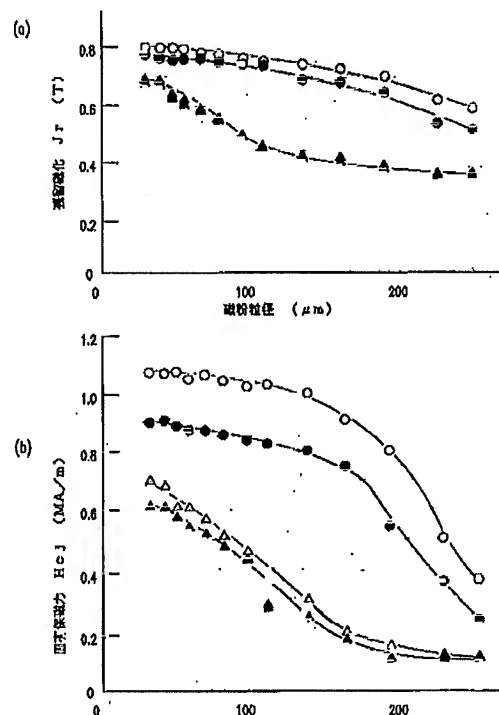
5E040 AA04 CA01 HB17 NN01

(54) 【発明の名称】 永久磁石用磁性合金粉末およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 ガスアトマイズ法を用いて保磁力の高い希土類合金磁粉を量産する。

【解決手段】 20質量%以上40質量%以下のR (RはYを含む希土類元素の少なくとも1種類の元素)、60質量%以上79質量%以下のT (TはFeを主成分とする遷移金属)、および0.5質量%以上2.0質量%以下のQ (Qは、B (ホウ素) およびC (炭素) を含む元素) を含有する合金の溶湯を非酸化性雰囲気中に噴霧し、それによって球状粉末を形成する。その後、この球状粉末に対し、500℃以上800℃以下の熱処理を施す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 20質量%以上40質量%以下のR（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種類の元素）、60質量%以上79質量%以下のT（TはFeを主成分とする遷移金属）、および

0.5質量%以上2.0質量%以下のQ（Qは、B（ホウ素）およびC（炭素）を含む元素）を含有する磁石用磁性合金粉末であって、

アトマイズ法で形成され、粒子の形状が球形であり、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型正方晶構造を有する化合物相を主たる構成相として含み、

BおよびCの合計含有量に対するCの含有量の比率が0.05以上0.90以下である永久磁石用磁性合金粉末。

【請求項2】 Tに含まれるFeの一部がCo、Ni、Mn、CrおよびAlからなる群から選択された1種以上の元素によって置換されている請求項1に記載の永久磁石用磁性合金粉末。

【請求項3】 Si、P、Cu、Sn、Ti、Zr、V、Nb、Mo、およびGaからなる群から選択された1種以上の元素が添加されている請求項1または2に記載の永久磁石用磁性合金粉末。

【請求項4】 固有保磁力H<sub>0J</sub>が400kA/m以上である請求項1から3のいずれかに記載の永久磁石用磁性合金粉末。

【請求項5】 20質量%以上40質量%以下のR（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種類の元素）、60質量%以上79質量%以下のT（TはFeを主成分とする遷移金属）、および0.5質量%以上2.0質量%以下のQ（Qは、B（ホウ素）およびC（炭素）を含む元素）を含有する合金の溶湯を非酸化性雰囲気中に噴霧し、それによって粉末を形成する永久磁石用磁性合金粉末の製造方法。

【請求項6】 BおよびCの合計含有量に対するCの含有量の比率が0.05以上0.90以下である請求項5に記載の永久磁石用磁性合金粉末の製造方法。

【請求項7】 前記粉末は実質的に球形である請求項5または6に記載の永久磁石用磁性合金粉末の製造方法。

【請求項8】 前記粉末に対し、500℃以上800℃以下の熱処理を施すことを特徴とする請求項7に記載の永久磁石用磁性合金粉末の製造方法。

【請求項9】 請求項1から4のいずれかに記載の永久磁石用磁性合金粉末から作製された永久磁石。

【請求項10】 請求項5から8のいずれかに記載の永久磁石用磁性合金粉末の製造方法によって作製された永久磁石用磁性合金粉末を用意する工程と、前記永久磁石用磁性合金粉末から永久磁石を作製する工程と、を包含する永久磁石の製造方法。

【請求項11】 前記Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型正方晶構造を有する化合物相以外に、格子面間隔dが0.295nm以

上0.300nm以下の位置に回折ピークを持つ第2化合物相を含有し、

前記Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型正方晶構造を有する化合物相の（410）面に関する回折ピーク（格子面間隔0.214nm）に対する前記第2化合物相の前記回折ピークの強度比が10%以上であることを特徴とする請求項1に記載の永久磁石用磁性合金粉末。

【請求項12】 20質量%以上40質量%以下のR（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種類の元素）、

60質量%以上79質量%以下のT（TはFeを主成分とする遷移金属）、および

0.5質量%以上2.0質量%以下のQ（Qは、B（ホウ素）、C（炭素）、S（硫黄）、P（リン）、および/またはSi（ケイ素）を含む元素）を含有する永久磁石用磁性合金粉末であって、

アトマイズ法で形成され、粒子の形状が球形であり、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型正方晶構造を有する化合物相を主たる構成相として含み、

Qの合計含有量に対する含有量の比率が0.10以上0.95未満のBを必ず含有することを特徴とする永久磁石用磁性合金粉末。

【請求項13】 20質量%以上40質量%以下のR（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種類の元素）、60質量%以上79質量%以下のT（TはFeを主成分とする遷移金属）、および、0.5質量%以上2.0質量%以下のQ（Qは、B（ホウ素）、C（炭素）、S（硫黄）、P（リン）、および/またはSi（ケイ素）を含む元素）を含有し、Qの合計含有量に対する含有量の比率が0.10以上0.95未満のBを必ず含有する合金の溶湯を非酸化性雰囲気中に噴霧し、それによって粉末を形成する永久磁石用磁性合金粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種モータ、アクチュエータに使用可能な希土類系ボンド磁石および焼結磁石等に用いられる希土類磁性合金粉末、および当該磁性合金粉末を用いて作製した永久磁石に関する。

【0002】

【従来の技術】Nd-Fe-B系希土類磁性合金は、原料合金の溶湯をインゴット法やストリップキャスト法によって冷却凝固し、それによってNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型正方晶相を主相として含む組織を形成する技術を用いて量産化されている。

【0003】このような量産化技術とは別に、Nd-Fe-B系希土類磁性合金の粉末をガスアトマイズ法によって製造する技術が特公平5-18242号公報、特公平5-53853号公報、特公平5-59165号公報、および特公平7-110966号公報などに開示さ

れている。

【0004】ガスアトマイズ法は、不活性な雰囲気ガス中に原料合金溶湯を噴霧することにより、その熔融金属の液滴から粉末粒子を作製する方法である。ガスアトマイズ法では、熔融金属の液滴が自由落下中に凝固するため、ほぼ球形の粉末粒子が得られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の従来技術による場合、ガスアトマイズ法によって得られる粉末をそのまま磁粉として用いることができなかった。その理由は、ガスアトマイズ法によって作製された磁粉が不十分な保磁力しか発揮できなかったためである。ガスアトマイズ法で作製された磁粉の保磁力が低くなる原因は、通常組成の原料合金を微細に結晶化するために必要な急冷速度が従来のガスアトマイズ法では十分に達成されなかったためであると考えられる。

【0006】ガスアトマイズ法を用いて実用レベルの保磁力を獲得するためには、アトマイズ処理後に粉末を更に微細に粉砕する工程や焼結工程を行なうか、歩留まりの悪化を承知で磁粉の粒径を特定レベル以下に分級することが必要である。このような工程を付加すれば、粉砕工程なしに粉末を得ることができるというアトマイズ法の利点が失われ、また、分級のために歩留まりが低下してしまうという問題がある。

【0007】以上の理由から、ガスアトマイズ法はNd-Fe-B系希土類磁性合金粉末の量産化技術として実用化が達成されておらず、現在は、メルトスピニング法を用いてNd-Fe-B系希土類磁性合金を作製した後、その合金を粉砕することにより粉末を作製することが行なわれている。

【0008】なお、急冷速度が不十分であるというガスアトマイズ法の欠点を解消するため、ガスアトマイズ処理により微粉化した熔融金属の液滴を別途用意した冷却板に吹き付け、その冷却板で更に冷却を促進するという2次アトマイズ法が提案されている（特開平1-8205号公報）。このようなガスアトマイズ法によれば、磁氣的異方性を持った磁粉を得ることが可能であり、また、急冷速度が十分に大きくなるため、合金組織が微細化され、保磁力が増加する。しかし、この方法では、完全に冷却されていない状態の熔融金属粒子が冷却板に強く吹き付けられたため、磁粉の形状が扁平化してしまうという問題がある。磁粉の扁平化は、粉末流動性を悪化させ、成形能率を低下させてしまうため、プレス工程や射出工程での歩留まりを低下させる原因になる。

【0009】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、粉末の粒子形状を球形に維持したまま、保磁力を実用レベルに高めた永久磁石用磁性合金粉末、およびその製造方法、ならびに、該永久磁石用磁性合金粉末から作製した永久磁石を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の永久磁石用磁性合金粉末は、20質量%以上40質量%以下のR（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種類の元素）、60質量%以上79質量%以下のT（TはFeを主成分とする遷移金属）、および0.5質量%以上2.0質量%以下のQ（Qは、B（ホウ素）およびC（炭素）を含む元素）を含有する磁石用磁性合金粉末であって、アトマイズ法で形成され、粒子の形状が球形であり、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型正方晶構造を有する化合物相を主たる構成相として含み、BおよびCの合計含有量に対するCの含有量の比率が0.05以上0.90以下である。

【0011】好ましい実施形態においては、Tに含まれるFeの一部がCo、Ni、Mn、CrおよびAlからなる群から選択された1種以上の元素によって置換されている。

【0012】好ましい実施形態において、Si、P、Cu、Sn、Ti、Zr、V、Nb、Mo、およびGaからなる群から選択された1種以上の元素が添加されている。

【0013】好ましい実施形態において、固有保磁力H<sub>sj</sub>は400kA/m以上になる。

【0014】本発明による永久磁石用磁性合金粉末の製造方法は、20質量%以上40質量%以下のR（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種類の元素）、60質量%以上79質量%以下のT（TはFeを主成分とする遷移金属）、および0.5質量%以上2.0質量%以下のQ（Qは、B（ホウ素）およびC（炭素）を含む元素）を含有する合金の溶湯を非酸化性雰囲気中に噴霧し、それによって粉末を形成する。

【0015】好ましい実施形態において、BおよびCの合計含有量に対するCの含有量の比率は0.05以上0.90以下である。

【0016】前記粉末は実質的に球形であることが好ましい。

【0017】好ましい実施形態においては、前記粉末に対して、500℃以上800℃以下の熱処理を施してもよい。

【0018】本発明の永久磁石は、上記いずれかの永久磁石用磁性合金粉末から作製されたことを特徴とする。

【0019】永久磁石の製造方法は、上記何れかの永久磁石用磁性合金粉末の製造方法によって作製された永久磁石用磁性合金粉末を用意する工程と、前記永久磁石用磁性合金粉末から永久磁石を作製する工程とを包含する。

【0020】好ましい実施形態においては、前記Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型正方晶構造を有する化合物相以外に、格子面間隔dが0.295nm以上0.300nm以下の位置に回折ピークを持つ第2化合物相を含有しており、前記Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型正方晶構造を有する化合物相の(41

0)面に関する回折ピーク(格子面間隔0.214 nm)に対する前記第2化合物相の前記回折ピークの強度比は10%以上である。

【0021】本発明による永久磁石用磁性合金粉末は、20質量%以上40質量%以下のR(RはYを含む希土類元素の少なくとも1種類の元素)、60質量%以上79質量%以下のT(TはFeを主成分とする遷移金属)、および0.5質量%以上2.0質量%以下のQ(Qは、B(ホウ素)、C(炭素)、S(硫黄)、P(リン)、および/またはSi(ケイ素)を含む元素)を含有する磁石用磁性合金粉末であって、アトマイズ法で形成され、粒子の形状が球形であり、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型正方晶構造を有する化合物相を主たる構成相として含み、Qの合計含有量に対する含有量の比率が0.10以上0.95未満のBを必ず含有する。

【0022】本発明による永久磁石用磁性合金粉末の製造方法は、20質量%以上40質量%以下のR(RはYを含む希土類元素の少なくとも1種類の元素)、60質量%以上79質量%以下のT(TはFeを主成分とする遷移金属)、および、0.5質量%以上2.0質量%以下のQ(Qは、B(ホウ素)、C(炭素)、S(硫黄)、P(リン)、および/またはSi(ケイ素)を含む元素)を含有し、Qの合計含有量に対する含有量の比率が0.10以上0.95未満のBを必ず含有する合金の溶湯を非酸化性雰囲気中に噴霧し、それによって粉末を形成する。

#### 【0023】

【発明の実施の形態】本発明者は、Nd-Fe-B系希土類磁石合金の磁粉をアトマイズ法によって作製する場合において、Nd-Fe-B系希土類磁石合金のホウ素(B)の一部を炭素(C)で置換すれば、広い粒度範囲で高い保磁力を安定して得ることができることを見出し、本発明を想到するに至った。

【0024】Nd-Fe-B系希土類磁石合金のホウ素の一部を炭素で置換することにより保磁力が向上する理由は、炭素の導入により、合金の非晶質生成能が増加するため、同じ急冷条件のもとでも結晶組織の粗大化が生じにくくなり、より微細化されるためと考えられる。

【0025】なお、本発明によれば、特別の冷却板に磁粉を叩きつけることなく、通常のアトマイズ処理だけで磁粉の十分な冷却を達成するため、磁粉の形状がほぼ球形となる。そのため、流動性に優れ、かつ高い保磁力を有する粉末を得ることができる。

【0026】このように本発明では、ホウ素の一部を炭素に置換することにより、急冷時の結晶化過程を変化させ、それによって磁粉組織の微細化を達成できるため、ガスアトマイズの処理条件や処理装置を従来のものから大きく変更する必要はない。

【0027】なお、Nd-Fe-B系磁石において、ホウ素の一部を炭素に置換し得る点自体は知られてい

る。炭素を含有するNd-Fe-B系合金の粉末がガスアトマイズ法によって製造され得ることも、例えば特開平1-8205号公報や特開平2-70011号公報に記載されている。しかしながら、ガスアトマイズ法による場合、ホウ素の炭素置換が保磁力を増大させる効果を有していることは全く知られておらず、本発明者によって初めて見出されたものである。

【0028】なお、ストリップキャスト法などによってNd-Fe-B系希土類磁石用原料合金の溶湯から高い保磁力を持った磁性合金を作製する場合、ホウ素の一部を炭素で置換する必要性は全くないが、ガスアトマイズ法によってNd-Fe-B系希土類磁石合金の粉末を作製する場合、炭素を添加することなく、実用レベルの保磁力を持つものを作製することはできなかった。

【0029】また、炭素を添加しないNd-Fe-B系合金では、その溶湯の粘性が高いため、ガスアトマイズ法を実施しようとする、ガスアトマイズ装置の溶湯供給経路で目詰まりが生じやすく、その経路を清浄化するためのメンテナンスを行なうためにガスアトマイズ処理を度々中断する必要がある。これに対し、本発明による組成を有する合金の溶湯は、炭素の添加により粘性が低下するため、ガスアトマイズ装置を使って円滑にアトマイズ処理が続けられ、生産効率が大きく上昇する。

【0030】このような炭素置換による効果を得るため、本発明ではホウ素および炭素の合計含有量(B+C)を0.5質量%以上2.0質量%以下とし、しかも、炭素の比率(C/(B+C))を0.05以上0.90以下の範囲内に設定している。

【0031】なお、本発明におけるFeの一部をCo、Ni、Mn、Cr、およびAlからなる群から選択された1種以上の元素によって置換してもよいし、S、P、Si、Cu、Sn、Ti、Zr、V、Nb、Mo、およびGaからなる群から選択された1種以上の元素を添加してもよい。特に、S、P、および/またはSiの添加は、溶湯の粘度を低下させるため、アトマイズ粉を細かくし、かつ、粒度分布をシャープにすることができるので好ましい。アトマイズ粉の粒径が小さくなると、粉末粒子の中心部分でも十分な速さで冷却が進行するため、粉末粒子の組織構造が微細化し、保磁力が向上する。また、粒径が小さくなると、粉末流動性が良くなるため、射出成形に好適に用いられる。他方、Ti、Zr、V、Nb、および/またはMoは、BやCと結合して急冷時の凝固核となるため、組織の微細化に寄与する。

【0032】以下、本発明の実施形態を説明する。

【0033】[ガスアトマイズ装置]図1は、本実施形態で好適に使用され得るガスアトマイズ装置の構成例を示している。図示されている装置は、傾動可能な溶解炉1、およびタンディッシュなどの貯湯容器2を備えた溶解室3、ならびに、ガスアトマイズによって磁粉4が形成される急冷室5を備えている。溶解室3および急冷室



5の内部は、いずれも、好適には不活性ガス雰囲気（アルゴンまたはヘリウム）で満たされている。

【0034】溶解炉1では、上記の組成を有する合金の溶湯6が作製され、貯湯容器2へ注湯される。貯湯容器2の底部にはノズル7があり、ノズル7を介して合金溶湯6の熔融金属流8が急冷室5の内部に噴射される。急冷室5では、熔融金属流8に対してジェット9が吹き付けられ、それによって形成された熔融金属の小滴が自由落下中に雰囲気ガスによって熱を奪われつつ急冷される。急冷により凝固した金属の小滴は、ガスアトマイズ装置内の底部において磁粉4として集められる。

【0035】〔熱処理〕本実施形態では、上述のガスアトマイズ装置によって作製された磁粉に対する熱処理をアルゴン（Ar）ガス雰囲気中で実行する。好ましくは、昇温速度を0.08℃/秒以上15℃/秒以下として、500℃以上800℃以下の温度で30秒以上60分以下の時間保持した後、室温まで冷却する。この熱処理によって、ガスアトマイズによって完全には結晶化されず、ほぼ非晶質となっていた相を結晶化し、 $R_2Fe_{14}B$ 結晶相を成長させることが可能である。

【0036】熱処理雰囲気は、合金の酸化を防止するため、50kPa以下のArガスや $N_2$ ガスなどの不活性ガスが好ましい。0.1kPa以下の真空中で熱処理を行っても良い。

【0037】なお、本実施形態の磁粉は、炭素添加によって耐酸化性が向上しているため、大気雰囲気下で熱処理を行なっても良い。また、本実施形態の磁粉は、アトマイズによって結晶化した段階で既に球形の形状を有しており、その後に機械的な粉碎処理を受けていないため、単位質量あたりの表面積が粉碎粉に比較して非常に小さい。そのため、熱処理工程時や、他の工程時に大気と接触しても酸化しにくいという利点もある。

【0038】ボンド磁石を作製する場合、本発明による磁粉はエポキシ樹脂やナイロン樹脂と混合され、所望の形状に成形される。このとき、本発明の磁粉に他の種類の磁粉、例えばSm-T-N系磁粉やハードフェライト磁粉を混合してもよい。

【0039】上述のボンド磁石を用いてモータやアクチュエータなどの各種の回転機を製造することができる。

【0040】磁粉を射出成形ボンド磁石用に用いる場合は、中粒径 $D_{50}$ （本明細書では、簡単に「粒径」と称することとする。）が150 $\mu m$ 以下になるように分級することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は1 $\mu m$ 以上100 $\mu m$ 以下である。更に好ましい平均粒径の

範囲は、5 $\mu m$ 以上50 $\mu m$ 以下である。また、圧縮成形ボンド磁石用に用いる場合は、粒径が300 $\mu m$ 以下であればよく、特に分級は不要である。より好ましい粉末の平均粒径は5 $\mu m$ 以上200 $\mu m$ 以下である。さらに好ましい範囲は、5 $\mu m$ 以上150 $\mu m$ 以下である。

【0041】また、本発明の磁粉を用いて焼結磁石を作製することもできる。その場合、例えば、公知のプレス装置を用いて、磁粉の成形体を作製した後、その成形体を焼結すればよい。

【0042】なお、炭素を添加しないNd-Fe-B系希土類磁石用原料合金の溶湯をガスアトマイズ処理によって粉末化した場合、後述するように、粉末粒子の大きさに強く依存して保磁力が変化する。より詳細に説明すれば、粒径の大きい粉末粒子ほど、その固有保磁力 $H_{cJ}$ が小さくなってしまふ。これは、大きな粉末粒子ほど、アトマイズ処理中に不十分にしか冷却されず、その結晶組織が粗大になってしまったためと考えられる。このため、炭素を添加しない従来のNd-Fe-B系合金からガスアトマイズ法によって作製した粉末は、篩などによって分級し、大きな粒子を含まないように粒径分布の調整作業を行なう必要があった。

【0043】これに対し、本発明では、炭素の添加によって合金の非晶質形成能が向上するため、粒径の大きな粒子であっても十分に急冷され、その結果、高い保磁力が発現する。このため、ガスアトマイズ処理によって得た粉末を分級することなく、そのままボンド磁石や焼結磁石の作製に利用することが可能になる。

【0044】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0045】（実施例1）本実施例では、下記の表1に示す種々の組成を有する母合金を用い、Arガス雰囲気中で合金溶湯を噴霧し、球状粒子からなる粉末を作製した。噴霧時の合金溶湯の温度は1400～1500℃程度であり、Arガス雰囲気温度は、30℃程度である。

【0046】次に、こうして作製した粉末を篩によって分級し、粒径38 $\mu m$ ～63 $\mu m$ の粉末を得た後、この粉末の磁気特性（残留磁束密度 $B_r$ および保磁力 $H_{cJ}$ ）を評価した。試料No. 1～20について、評価結果を表1に示す。表1に示す値は、振動試料型磁力計で測定した値である。

【0047】

【表1】

No.	組成 (質量%)	磁気特性	
		Br (T)	H <sub>cJ</sub> (MA/m)
1	30.0Nd-69.0Fe-0.5B-0.5C	0.778	0.850
2	28.0Nd-69.0Fe-2.0Co-0.5B-0.5C	0.804	0.814
3	22.0Nd-8.0Pr-69.0Fe-0.6B-0.4C	0.782	0.985
4	25.0Nd-3.0Dy-70.8Fe-0.8B-0.6C	0.766	1.152
5	29.0Nd-3.0Pr-66.5Fe-0.3Al-0.7B-0.4C-0.1Si	0.778	0.912
6	29.0Nd-3.0Pr-66.7Fe-0.2Cu-0.7B-0.3C-0.1P	0.760	0.896
7	32.0Nd-67.0Fe-0.95B-0.05C	0.774	0.775
8	32.0Nd-67.0Fe-0.9B-0.1C	0.776	0.810
9	32.0Nd-67.0Fe-0.1B-0.9C	0.744	0.744
10	30.0Nd-69.0Fe-0.5Sn-0.3B-0.2C	0.774	0.712
11	30.0Nd-68.5Fe-0.2Sn-0.4B-0.9C	0.745	0.916
12	30.0Nd-67.5Fe-0.5Ti-0.8B-1.2C	0.738	0.753
13	32.0Nd-59.6Fe-6.0Co-1.0Zr-0.9B-0.5C	0.742	0.688
14	31.0Nd-60.5Fe-6.0Co-1.0V-0.8B-0.7C	0.734	0.768
15	31.0Nd-60.5Fe-6.0Co-0.5Nb-0.5Mo-1.0B-0.5C	0.730	0.829
16	30.0Nd-68.5Fe-0.5Ga-0.6B-0.4C	0.772	0.962
17	30.0Nd-69.0Fe-1.0B	0.560	0.492
18	22.0Nd-8.0Pr-69.0Fe-1.0B	0.660	0.595
19	30.0Nd-69.0Fe-1.0C	0.433	0.256
20	30.0Nd-68.5Fe-0.5Ga-1.0B	0.548	0.562

【0048】上記試料のうち、試料No. 1～16は本発明の実施例であり、試料No. 17～20は比較例である。試料No. 1（実施例）および試料No. 17（比較例）については、Ar雰囲気中において600℃で5分間の熱処理を施した後、粒径毎に分けて磁気特性を測定した。図2（a）および（b）は、それぞれ、試料No. 1（実施例）および試料No. 17（比較例）について、上記熱処理の前後における磁気特性（残留磁化 $J_r$ 及び固有保磁力 $H_{cJ}$ ）の粉末粒径依存性を示している。グラフ中、「●」および「○」のデータは、それぞれ、試料No. 1の熱処理前における磁気特性および熱処理後における磁気特性を示している。一方、「▲」および「△」のデータ、それぞれ、試料No. 17の熱処理前における磁気特性および熱処理後における磁気特性を示している。

【0049】図2（a）および（b）からわかるように、実施例の磁粉（試料No. 1）の場合、粒径が210μm以下の広い範囲で高い保磁力が達成されている。これに対し、比較例（試料No. 17）の場合は、粒径が106μm以下でないと高い保磁力は得られていない。

【0050】ガスアトマイズ法によって粒径100μm以下の小粒径粉末粒子を量産することは非常に難しい。このため、比較例の粉末を用いて保磁力の高い永久磁石を製造しようとすれば、ガスアトマイズ法によって形成

された粉末を分級することによって、保磁力が相対的に低い粗大な磁粉を除去する必要がある。このような分級は歩留まりを大きく低下させてしまう。

【0051】なお、図2（b）からわかるように、本発明の実施例の場合でも、粒径が小さいほど高い保磁力が達成されている。このため、本発明においても、磁粉の粒径は小さい方が好ましい。具体的には、粒径は200μm以下であることが好ましく、150μm以下であることが更に好ましい。

【0052】次に、試料No. 3（実施例）および試料No. 18（比較例）の粉末を用いてボンド磁石を作製した。用いた磁粉の粒径は106μm以下であり、粒径分布の調整は行っていない。

【0053】ボンド磁石の磁気特性の評価はBHトレーサを用いて行なった。図3は、試料No. 3（実施例）のボンド磁石について測定された磁気特性（減磁曲線）を示し、図4は、試料No. 18（比較例）のボンド磁石について測定された磁気特性（減磁曲線）を示している。

【0054】図3および図4に示される各温度での減磁曲線から、20℃～100℃の範囲での残留磁化 $J_r$ （＝残留磁束密度 $B_r$ ）および固有保磁力 $H_{cJ}$ の温度係数を算出した。その結果を下記の表2に示す。

【0055】

【表2】

試料	温度係数(20～100℃) (%/℃)	
	$\alpha$ [Br]	$\beta$ [H <sub>cJ</sub> ]
実施例(磁粉 No. 3)	-0.138	-0.380
比較例(磁粉 No. 18)	-0.130	-0.468

【0056】表2からわかるように、炭素の添加によっ

て固有保磁力 $H_{cJ}$ の温度係数が小さくなっている。

【0057】次に、実施例および比較例の磁粉についてX線回折データを得た。図5は、実施例に関して得られた結晶化熱処理前の粉末X線回折パターンを示すグラフであり、図6は、比較例に関して得られた結晶化熱処理前における粉末X線回折パターンを示すグラフである。グラフの横軸は回折角度 ( $2\theta$ ) で、縦軸は回折ピークの強度である。

【0058】図5に示すX線回折データなどから、本件発明の磁性合金粉末は格子面間隔  $d$  が  $0.295 \sim 0.300 \text{ nm}$  で強いX線回折ピークを示す第2の化合物相を有していることがわかった。また、格子面間隔  $0.18 \text{ nm}$  付近にも第2化合物相に起因すると思われる回折ピークが観察された。これらの回折ピークの位置は、X線源が  $\text{CuK}\alpha$  線の場合、それぞれ  $2\theta = 30^\circ$  付近、および  $2\theta = 50^\circ$  付近に対応する。このような第2化合物相に起因する回折ピークは、磁粉に対して  $500 \sim 800^\circ\text{C}$  の熱処理を行うと、より顕著に現れる。このことは、熱処理前に存在していた非晶質相が結晶化するに際し、主相だけではなく第2化合物相も成長していることを示している。

【0059】なお、第2化合物相の前記回折ピークは、

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型正方晶構造を有する化合物相の  $(410)$  面に関する回折ピーク (格子面間隔  $0.214 \text{ nm}$ ) の強度に対して  $10 \sim 200\%$  の強度を有している。

【0060】以上、ガスアトマイズ法について本発明を説明してきたが、他のアトマイズ法 (例えば遠心アトマイズ法など) を用いて本発明の磁粉を製造しても良い。

【0061】なお、アトマイズ処理直後の粉末粒子形状は球形であることが好ましいが、球形である必要はない。粉末粒子形状が球形でない場合は、粉末流動性が低下するが、炭素添加による耐候性および耐酸化性が向上するという効果は充分に得ることができる。

【0062】(実施例2) 本実施例では、下記の表3に示す種々の組成を有する母合金を用い、実施例1と同様の条件でアトマイズ粉を作製した。得られたアトマイズ粉を篩によって分級し、粒径  $38 \mu\text{m} \sim 63 \mu\text{m}$  の粉末を得た後、この粉末の磁気特性 (残留磁束密度  $B_r$  および保磁力  $H_{cJ}$ ) を評価した。試料 No. 21～24 について、評価結果を表3に示す。

【0063】

【表3】

No.	組成 (重量%)	磁気特性	
		$B_r$ (T)	$H_{cJ}$ (MA/m)
21	$30.0\text{Nd}-89.0\text{Fe}-0.98\text{B}-0.1\text{S}$	0.785	0.805
22	$30.0\text{Nd}-68.8\text{Fe}-1.0\text{B}-0.2\text{Si}$	0.761	0.821
23	$30.0\text{Nd}-68.8\text{Fe}-0.8\text{B}-0.2\text{C}-0.2\text{S}$	0.765	0.845
24	$30.0\text{Nd}-68.9\text{Fe}-1.0\text{B}-0.4\text{P}$	0.771	0.810

【0064】本実施例では、Bを必須とするとともに、B以外にC、S、P、またはSiを添加した。本実施例では、 $0.5$  質量%以上  $2.0$  質量%以下のQ (Qは、B、C、S、P、および/またはSiを含む元素) を含有する合金の溶湯をアトマイズ法で急冷することにより、粉末化した。BのQの合計含有量に対する含有比率は  $0.10$  以上  $0.95$  未満である。

【0065】表3から、本実施例によっても優れた磁気特性が得られることがわかる。

【0066】(実施例3) 上記の表1および表3に示す試料 No. 1、3、17、18、21、22、および24の合金をアトマイズ法によって急冷し、粉末化した。アトマイズ時における合金溶湯の温度は  $1500^\circ\text{C}$  とし、他の噴霧条件も各試料で共通にした。そして、得られたアトマイズ粉末に含まれる微粉末 (粒径:  $63 \mu\text{m}$  以下) が全体に占める質量比率 (回収率) を測定した。結果、以下の表4に示す。

【0067】

【表4】

粒径 $63 \mu\text{m}$ 以下の粉末粒子の 質量比率 (回収率) [%]	
1	75.8
3	74.0
17	63.5
18	61.7
21	83.7
22	89.4
24	78.1

【0068】表4からわかるように、試料 No. 1、3、21、22、および24については、回収率が  $70\%$  以上であり、比較例の試料 No. 17および18の回収率よりも格段に高かった。このことは、C、S、P、および/またはSiの添加が、アトマイズ粉の粒径を小さくするのに寄与していることを示している。粒径が小さくなった主な理由は、アトマイズ時の合金溶湯の粘度が適量の添加元素により低くなったためである。

【0069】

【発明の効果】本発明によれば、ガスアトマイズ法の処理条件を大きく変えることなく、広い粒径範囲で高い保磁力が得られ、そのままボンド磁石用の原料に用いることができる。また、ホットプレス法などの低温焼結技術と組み合わせれば、焼結磁石を得ることができる。さら

に熱間加工を用いれば、磁気異方性磁石を得ることができる。

【0070】本発明の第一の態様では、炭素を必須元素としているため、合金内に炭素が混入することを排除する必要がない。このため、炭素除去のための特別の処理を行うことなく、工程途中の不良品や、回収した磁石製品をそのまま再溶解して再利用できる。また、炭素を含むため、耐候性に優れるという利点をも有している。

【0071】本発明によれば、保磁力の温度変化が小さく、不可逆熱減磁に対して耐性が高くなる。また、磁粉形状が球形であるため、流動性に優れ、成型能率を向上できる。そのため、原料充填速度を高め、充填時間を短縮できるので、プレスサイクル時間を短縮することが可能になる。また、成型時の充填精度を高めることができ、製品の寸法精度を向上できるため、成型以後の機械加工を省略できる。

【0072】更に、添加した炭素が希土類磁石の酸化反応性を低下させるため、製造プロセス中に発熱・発火によって磁石特性が劣化したり、工程の安全性が阻害されることもなくなる。更に、磁石表面に耐候性向上用の特別な保護膜を設けなくとも、磁石の経時劣化を防止することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態で用いられるガスアトマイズ装置の構成を示す図である。

【図2】試料N○. 1（実施例）および試料N○. 17

（比較例）について、熱処理前後における磁気特性の粉末粒径依存性を示すグラフであり、（a）は残留磁化 $J_r$ （＝残留磁束密度 $B_r$ ）の粒径依存性を示し、（b）は固有保磁力 $H_{cJ}$ の粒径依存性を示している。

【図3】試料N○. 3（実施例）のボンド磁石について測定された磁気特性（減磁曲線）を示すグラフである。

【図4】試料N○. 18（比較例）のボンド磁石について測定された磁気特性（減磁曲線）を示すグラフである。

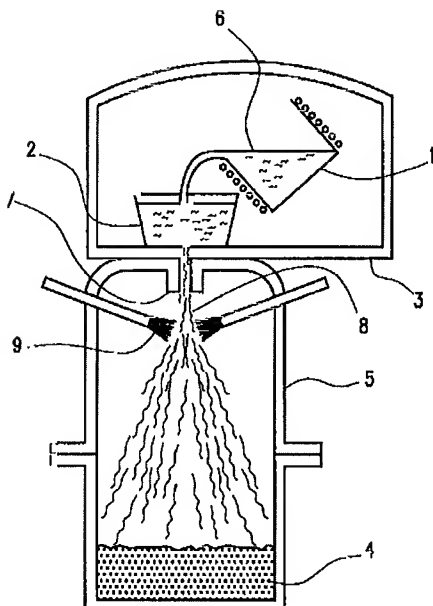
【図5】実施例に関して得られた結晶化熱処理前の粉末X線回折パターンを示すグラフである。横軸は回折角度（ $2\theta$ ）で、縦軸は回折ピークの強度である。

【図6】比較例に関して得られた結晶化熱処理前における粉末X線回折パターンを示すグラフである。横軸は回折角度（ $2\theta$ ）で、縦軸は回折ピークの強度である。

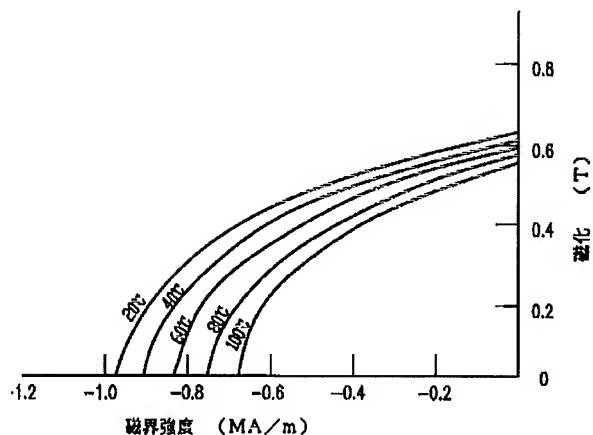
【符号の説明】

- 1 溶解炉
- 2 貯湯容器
- 3 溶解室
- 4 磁粉
- 5 急冷室
- 6 合金溶湯
- 7 ノズル
- 8 熔融金属流
- 9 ジェット

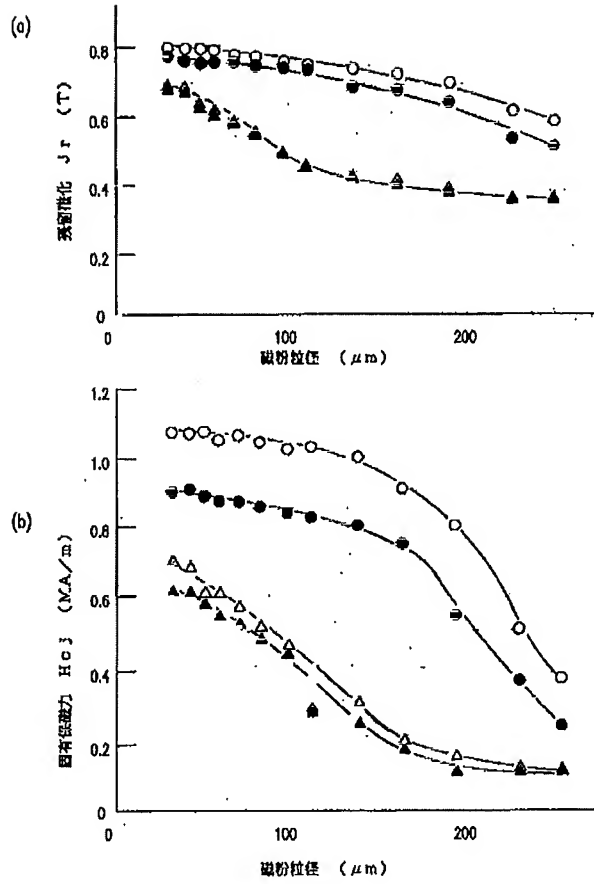
【図1】



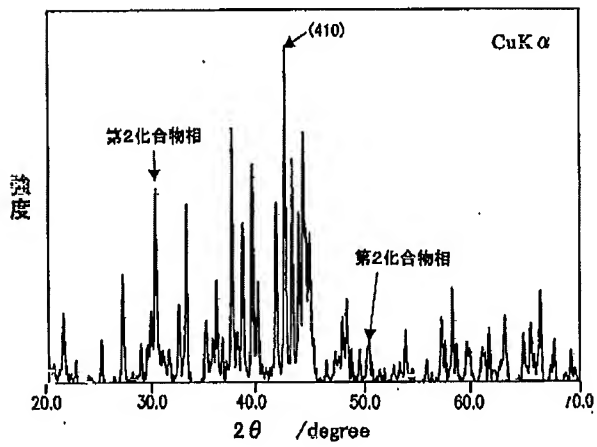
【図3】



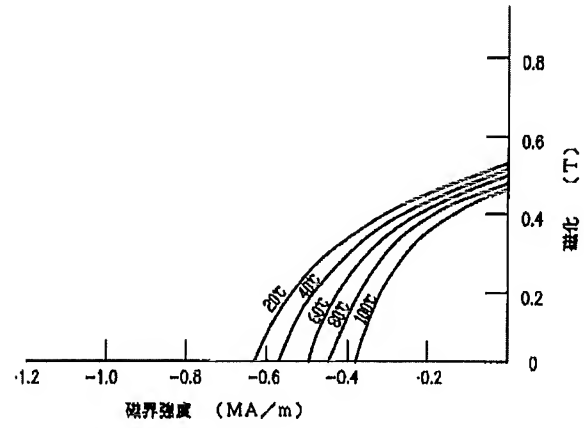
【图2】



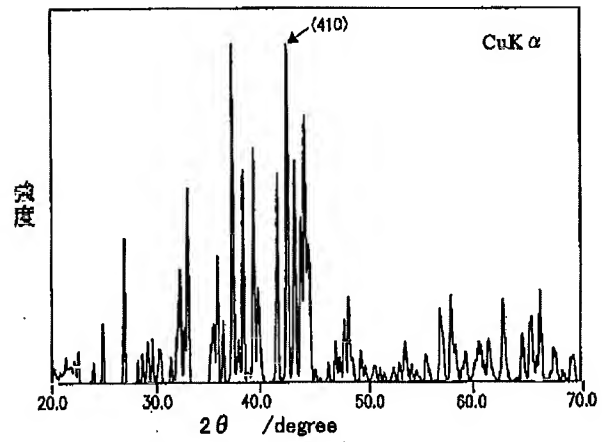
【图5】



【图4】



【图6】



# RAW MATERIAL ALLOY FOR EXCHANGE SPRING MAGNET, MAGNETIC MATERIAL, AND EXCHANGE SPRING MAGNET AND ITS MANUFACTURING METHOD

**Publication number:** JP2002180211 (A)  
**Publication date:** 2002-06-26  
**Inventor(s):** WAKI NORIHISA; ONO HIDEAKI; SHIMADA MUNEKATSU; SUGIYAMA TATSUO +  
**Applicant(s):** NISSAN MOTOR +  
**Classification:**  
- International: *B22F1/00; B22F3/00; B22F9/04; C22C33/02; C22C38/00; C22C45/02; H01F1/053; H01F1/057; H01F1/08; H01F41/02; B22F1/00; B22F3/00; B22F9/02; C22C33/02; C22C38/00; C22C45/00; H01F1/032; H01F41/02; (IPC1-7): B22F1/00; B22F3/00; B22F9/04; C22C33/02; C22C38/00; C22C45/02; H01F1/053; H01F1/08; H01F41/02*  
- European: H01F1/057C; Y01N12/00  
**Application number:** JP20000377795 20001212  
**Priority number(s):** JP20000377795 20001212

## Abstract of JP 2002180211 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a raw material alloy for exchange spring magnet which contains Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase as hard phase and  $\alpha$ -Fe phase as soft phase and has excellent magnetic properties and a magnetic material and also to provide a bulk exchange spring magnet and its manufacturing method. **SOLUTION:** The raw material alloy for exchange spring magnet which contains at least Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase and  $\alpha$ -Fe phase and is represented by compositional formula Nd<sub>x</sub>Fe<sub>100-x-y-z</sub>M<sub>y</sub>B<sub>z</sub> (wherein, M is one or more elements selected from the group consisting of Na, K, Pb, Cs, Te, Se, C and S; and X=6 to 10, Y=0.5 to 5 and Z=5 to 8 are satisfied) and the magnetic material are provided. Further, the bulk exchange spring material using the above and its manufacturing method are also provided. It is preferable that the raw-material alloy and the magnetic material contain  $\geq 50$  vol.% amorphous part.

---

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-180211

(P2002-180211A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D 4 K 0 1 7
B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	Y 4 K 0 1 8
3/00		3/00	F 5 E 0 4 0
9/04		9/04	C 5 E 0 6 2
C 2 2 C 33/02		C 2 2 C 33/02	J
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-377795 (P2000-377795)

(22) 出願日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 脇 憲尚

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 小野 秀昭

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 交換スプリング磁石用原料合金、磁石材料、および交換スプリング磁石並びにその製造方法

(57) 【要約】

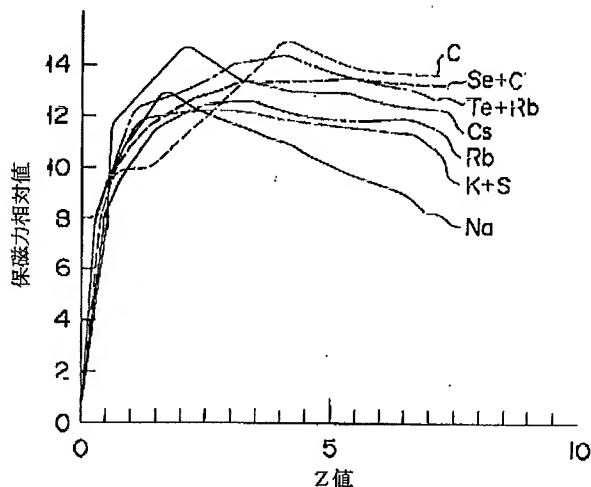
【課題】 ハード相を  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相、ソフト相を  $\alpha\text{-Fe}$  相とした交換スプリング磁石において、磁気特性に優れた交換スプリング磁石用原料合金および磁石材料ならびにバルク交換スプリング磁石とその製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相と  $\alpha\text{-Fe}$  相とを含んでなる交換スプリング磁石用原料合金であって、下記組成式 (1) :

【化1】



(式中、MはNa、K、Rb、Cs、Te、Se、C、およびSからなる群より選択される1または2以上の元素であり、 $X=6\sim 10$ 、 $Y=0.5\sim 5$ 、 $Z=5\sim 8$ である) で表されることを特徴とする交換スプリング磁石用原料合金および磁石材料、ならびにこれらを用いたバルク交換スプリング磁石およびその製造方法。原料合金および磁石材料はアモルファス部を50vol%以上含んでなることが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相とα-Fe相とを含んでなる交換スプリング磁石用原料合金であって、下記組成式(1)：

## 【化1】



(式中、MはNa、K、Rb、Cs、Te、Se、C、およびSからなる群より選択される1または2以上の元素であり、X=6~10、Y=0.5~5、Z=5~8である)で表されることを特徴とする交換スプリング磁石用原料合金。

【請求項2】 アモルファス部を50vol%以上含んでなることを特徴とする請求項1に記載の交換スプリング磁石用原料合金。

【請求項3】 Feの0.01~30atom%がCoで置換されてなることを特徴とする請求項1または2に記載の原料合金。

【請求項4】 Ndの0.01~80atom%がPr、Dy、およびTbからなる群より選択される1または2以上の元素で置換されてなることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の原料合金。

【請求項5】 前記原料合金の粉末粒径が、50~200μmであることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の原料合金。

【請求項6】 請求項1~5のいずれか1項に記載の原料合金をHDDR処理してなる交換スプリング磁石用磁石材料。

【請求項7】 少なくともNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相とα-Fe相とを含んでなる交換スプリング磁石用磁石材料であって、下記組成式(1)：

## 【化2】



(式中、MはNa、K、Rb、Cs、Te、Se、C、およびSからなる群より選択される1または2以上の元素であり、X=6~10、Y=0.5~5、Z=5~8である)で表されることを特徴とする交換スプリング磁石用磁石材料。

【請求項8】 Feの0.01~30atom%がCoで置換されてなることを特徴とする請求項7に記載の磁石材料。

【請求項9】 Ndの0.01~80atom%がPr、Dy、およびTbからなる群より選択される1または2以上の元素で置換されてなることを特徴とする請求項7または8に記載の磁石材料。

【請求項10】 アモルファス部を50vol%以上含んでなる原料合金をHDDR処理してなることを特徴とする請求項7~9のいずれか1項に記載の磁石材料。

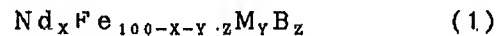
【請求項11】 粉末粒径が50~200μmである原料合金をHDDR処理してなることを特徴とする請求項7~10のいずれか1項に記載の磁石材料。

【請求項12】 請求項6~11のいずれか1項に記載の磁石材料を加圧焼結してなるバルク交換スプリング磁石。

【請求項13】 請求項12に記載のバルク交換スプリング磁石を用いてなるモータ、発電機、磁界センサ、回転センサ、加速度センサ、またはトルクセンサ。

【請求項14】 アモルファス部を50vol%以上含んでなり、下記組成式(1)：

## 【化3】



(式中、MはNa、K、Rb、Cs、Te、Se、C、およびSからなる群より選択される1または2以上の元素であり、X=6~10、Y=0.5~5、Z=5~8である)で表される、少なくともNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相とα-Fe相とを含んでなる交換スプリング磁石用原料合金に、最高温度が450~750℃であり、昇降温過程を除く水素処理時間が2時間以内であり、昇降温過程を除く脱水素処理時間が1時間以内であることを特徴とするHDDR処理を行う工程を含むことを特徴とするバルク交換スプリング磁石の製造方法。

【請求項15】 最高温度が650~700℃であり、前記最高温度での保持時間が1~10分である焼結処理を含むことを特徴とする請求項14に記載のバルク交換スプリング磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、モータ、磁界センサ、回転センサ、加速度センサ、トルクセンサ等に好適に用いることができる高出力磁石に関し、より詳しくは磁石特性が向上した交換スプリング磁石に関する。

## 【0002】

【従来の技術】永久磁石相と軟磁性相とを同時に有する交換スプリング磁石は、最大エネルギー積の理論値が120MGOe(0.96MJ/m<sup>3</sup>)を超えるものであり、新たな磁石材料として注目を集めている。この交換スプリング磁石は、主に永久磁石相(ハード相)をNd-Fe-B系とし、軟磁性相(ソフト相)を磁束密度が高いα-Feとした組成系に関して開発が進められている。

【0003】交換スプリング磁石は上述のように極めて高い最大エネルギー積を有することが可能であるが、優れた磁石特性を発現するためには微細な結晶粒径を維持する必要がある。磁石材料合金の結晶粒を微細化する方法としては、水素ガス雰囲気中で水素吸収、脱水素処理を施すHDDR法が知られており、汎用性に富んだ製造方法であるため有用である。

【0004】しかしながら、HDDR法はα-Fe相の結晶粒を微細化する効果を有さないため、α-Fe相をソフト相として含む交換スプリング磁石用原料合金の結晶粒を微細化することはできなかった。



【0005】そこで、交換スプリング磁石用原料合金をアモルファス化してからHDDR処理を施すことにより結晶粒の微細化を試みた。しかしながら、水素雰囲気下においてHDDR処理が有効に作用する温度（850℃程度）にまで昇温させる過程でアモルファス相から $\alpha$ -Fe相が析出してしまふ。即ち、HDDR処理が有効に作用する温度に到達した際には、既に粗大な $\alpha$ -Fe相が形成されており、ソフト相の結晶粒を微細化させることはできなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情に鑑みなされたものであり、ハード相をNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相、ソフト相を $\alpha$ -Fe相とした交換スプリング磁石であって、微細な結晶粒からなり、保磁力、最大エネルギー積等の磁気特性に優れた交換スプリング磁石を提供することを目的とする。

【0007】また本発明は、HDDR法を効果的に適用する交換スプリング磁石の製造方法を提供することを目的とする。

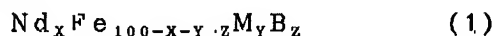
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、HDDRプロセスを実施するにあたり、微量のNa等の元素が添加され、アモルファス化された原料合金を用いることにより、 $\alpha$ -Fe相の結晶粒微細化が実現できることを見出し完成されたものである。すなわち上記目的を達成するための本発明は、請求項毎に次のように構成される。

【0009】請求項1に記載の発明は、少なくともNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相と $\alpha$ -Fe相とを含んでなる交換スプリング磁石用原料合金であって、下記組成式(1)：

【0010】

【化4】



【0011】(式中、MはNa、K、Rb、Cs、Te、Se、C、およびSからなる群より選択される1または2以上の元素であり、X=6~10、Y=0.5~5、Z=5~8である)で表されることを特徴とする交換スプリング磁石用原料合金である。

【0012】請求項2に記載の発明は、アモルファス部を50vol%以上含んでなることを特徴とする請求項1に記載の交換スプリング磁石用原料合金である。

【0013】請求項3に記載の発明は、Feの0.01~30atom%がCoで置換されてなることを特徴とする請求項1または2に記載の原料合金である。

【0014】請求項4に記載の発明は、Ndの0.01~80atom%がPr、Dy、およびTbからなる群より選択される1または2以上の元素で置換されてなることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の原料合金である。

【0015】請求項5に記載の発明は、前記原料合金の粉末粒径が50~200 $\mu$ mであることを特徴とする

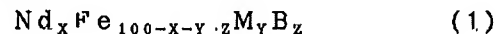
請求項1~4のいずれか1項に記載の原料合金である。

【0016】請求項6に記載の発明は、請求項1~5のいずれか1項に記載の原料合金をHDDR処理してなる交換スプリング磁石用磁石材料である。

【0017】請求項7に記載の発明は、少なくともNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相と $\alpha$ -Fe相とを含んでなる交換スプリング磁石用磁石材料であって、下記組成式(1)：

【0018】

【化5】



【0019】(式中、MはNa、K、Rb、Cs、Te、Se、C、およびSからなる群より選択される1または2以上の元素であり、X=6~10、Y=0.5~5、Z=5~8である)で表されることを特徴とする交換スプリング磁石用磁石材料である。

【0020】請求項8に記載の発明は、Feの0.01~30atom%がCoで置換されてなることを特徴とする請求項7に記載の磁石材料である。

【0021】請求項9に記載の発明は、Ndの0.01~80atom%がPr、Dy、およびTbからなる群より選択される1または2以上の元素で置換されてなることを特徴とする請求項7または8に記載の磁石材料である。

【0022】請求項10に記載の発明は、アモルファス部を50vol%以上含んでなる原料合金をHDDR処理してなることを特徴とする請求項7~9のいずれか1項に記載の磁石材料である。

【0023】請求項11に記載の発明は、粉末粒径が50~200 $\mu$ mである原料合金をHDDR処理してなることを特徴とする請求項7~10のいずれか1項に記載の磁石材料である。

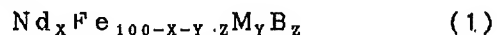
【0024】請求項12に記載の発明は、請求項6~11のいずれか1項に記載の磁石材料を加圧焼結してなるバルク交換スプリング磁石である。

【0025】請求項13に記載の発明は、請求項12に記載のバルク交換スプリング磁石を用いてなるモータ、発電機、磁界センサ、回転センサ、加速度センサ、またはトルクセンサである。

【0026】請求項14に記載の発明は、アモルファス部を50vol%以上含んでなり、下記組成式(1)：

【0027】

【化6】



【0028】(式中、MはNa、K、Rb、Cs、Te、Se、C、およびSからなる群より選択される1または2以上の元素であり、X=6~10、Y=0.5~5、Z=5~8である)で表される、少なくともNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相と $\alpha$ -Fe相とを含んでなる交換スプリング磁石用原料合金に、最高温度が450~750℃であり、昇降温過程を除く水素処理時間が2時間以内であ

り、昇降温過程を除く脱水素処理時間が1時間以内であることを特徴とするHDDR処理を行う工程を含むことを特徴とするバルク交換スプリング磁石の製造方法である。

【0029】請求項15に記載の発明は、最高温度が650～700℃であり、前記最高温度での保持時間が1～10分である焼結処理を含むことを特徴とする請求項14に記載のバルク交換スプリング磁石の製造方法である。

【0030】

【発明の効果】以上のように構成された本発明によれば、請求項毎に次のような効果を奏する。

【0031】請求項1に記載の発明にあっては、原料合金を、微量のNa、K、Rb、Cs、Te、Se、C、およびSからなる群より選択される元素で置換することにより、HDDR処理の反応温度を低下させ、HDDR処理における $\alpha$ -Fe相の析出を抑制することができる。これにより、ハード相およびソフト相双方の結晶粒微細化を達成でき、磁石特性が向上した交換スプリング磁石を得ることができる。

【0032】請求項2に記載の発明にあっては、アモルファス部の範囲を規定することにより請求項1の効果をより大きく得ることができる。

【0033】請求項3に記載の発明にあっては、Feの一部をCoで置換することにより、キュリー点を高めることができる。

【0034】請求項4に記載の発明にあっては、Ndの一部をPr、Dy、またはTbで置換することにより、保磁力を増大させることができる。

【0035】請求項5に記載の発明にあっては、粉末粒径を50～200 $\mu$ mに規定することにより、原料合金の酸化を防止ことができ、また、HDDR処理における水素反応を均一なものとすることができる。

【0036】請求項6～11に記載の発明にあっては、請求項1～5の効果を有する交換スプリング磁石用磁石材料を得ることができる。

【0037】請求項12に記載の発明にあっては、請求項1～5の効果を有するバルク交換スプリング磁石を得ることができる。

【0038】請求項13に記載の発明にあっては、請求項1～5の効果を有する本発明の交換スプリング磁石をモータ、磁界センサ、回転センサ、加速度センサ、トルクセンサ等に応用することにより、製品の小型軽量化を促進でき、飛躍的な燃費の向上を達成できる。

【0039】請求項14に記載の発明にあっては、HDDR処理における最高温度、水素化処理時間、および脱水素化処理時間を規定することにより、結晶粒を好適に微細化することができ、結晶粒間の交換結合力が大きな交換スプリング磁石を得ることができる。

【0040】請求項15に記載の発明にあっては 加圧

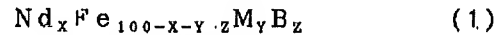
焼結処理における最高温度および保持時間を規定することにより、磁石の密度を磁石材料の真密度に近しいものとすることができ、磁石特性にすぐれた交換スプリング磁石を得ることができる。

【0041】

【発明の実施の形態】本願発明は、少なくともNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相と $\alpha$ -Fe相とを含んでなる交換スプリング磁石用原料合金であって、下記組成式(1)：

【0042】

【化7】



【0043】(式中、MはNa、K、Rb、Cs、Te、Se、C、およびSからなる群より選択される1または2以上の元素であり、X=6～10、Y=0.5～5、Z=5～8である)で表されることを特徴とする交換スプリング磁石用原料合金である。ここで、X、YおよびZはそれぞれNd、MおよびBの原子比(atom%)を表す。なお、本発明において原料合金とは磁石原料を溶解、合金化して得られた材料であって、HDDR処理される前の材料をいう。また、磁石材料とは、HDDR処理が施された材料であって、加圧焼結前の材料をいう。原料合金および磁石材料中の元素濃度の分析は、誘導結合プラズマ発光分析法などの公知技術により分析することができる。

【0044】本発明の原料合金は、一部がアモルファス化されていることが好ましいが、含まれるアモルファス部は50vol%以上であることが好ましい。この範囲とすることで、HDDR処理における結晶質部の結晶粒径増大が抑制されるため、好適に結晶粒の微細化が遂行でき、磁石特性の向上を図れる。上限は特に限定されるものではなく実質的に100vol%であってもよい。原料合金中のアモルファス部の測定は、磁化の温度特性を調査することによって行うことができる。

【0045】原料合金中にアモルファス部を含有させる方法としては、液体急冷法、アトマイズ法、プラズマ照射法、メカニカルアロイ法など各種公知の方法があり、これらの方法を用いてアモルファス状態を作製することができる。このうち、液体急冷法を用いた方法は、アモルファス化が十分になされるため本発明において好ましいプロセスの一つである。

【0046】キュリー点を高くするためにFeの一部をCoで置換してもよい。このとき、置換しすぎると残留磁化および保磁力の顕著な低下を招来するため、Feの30atom%以下を置換することが好ましい。また、低すぎるとCoの置換効果が認められないため、0.01atom%以上を置換することが好ましい。

【0047】保磁力を増大させるために、NdをPr、Dy、およびTbからなる群より選択される1または2以上の元素で置換してもよい。このとき、置換しすぎると磁化の極端な低下を招くため、Ndの80atom%

以下を置換することが好ましい。また、低すぎると置換効果が認められないため、0.01atôm%以上を置換することが好ましい。

【0048】原料合金は、原料となる金属を配合し、高周波誘導加熱等によって溶解、合金化して得ることができる。希土類金属は追いチャージによって導入されるのが一般的である。本発明においては、Mが少なすぎると水素化反応温度を低下させる効果が小さくなるため、原料合金中に0.5atôm%以上含まれるように調製することが好ましい。また、多すぎると非磁性元素の増加により磁束密度が低下するため5atôm%以下であることが好ましい。

【0049】溶解後は偏析を避けるため、水冷銅板などに傾注して急冷することができる。それでも偏析は生じうるため、必要に応じて溶体化熱処理（融点直下で加熱）を行うこともできる。

【0050】得られた希土類磁石の溶解インゴットは、硬くて脆い金属化合物であり、容易に粉碎できる。処理する原料合金の粉末粒径が小さすぎると原料合金の酸化が生じる恐れがあるため、粉末粒径は50 $\mu$ m以上であることが好ましい。また、大きすぎるとHDDR処理における水素反応が不均一となるため200 $\mu$ m以下であることが好ましい。原料合金の粉末粒径の調整は、ジョークラッシャー、ブラウンミル等を用いることができる。なお、本発明において粉末の粒径とは、光学顕微鏡を用いて写真撮影を実施し、その写真内に観察される粒子の最も長い部分の径を測定して平均した値をいう。

【0051】上記要件を満たす原料合金を用いることにより、HDDR処理における水素化反応温度を低下させることができるため、HDDR処理による $\alpha$ -Fe相の析出を抑制することができる。これにより、ハード相およびソフト相双方の結晶粒微細化を達成された磁石材料と得ることができ、磁石特性が向上したバルク交換スプリング磁石を得ることができる。なお、HDDR処理によって組成は実質的に変化せず、上記各種要件を満たす交換スプリング磁石材料を用いることによっても同様の特性を有するバルク交換スプリング磁石が得られる。

【0052】得られた原料合金にHDDR処理を施すことによって所望の交換スプリング磁石用磁石材料を得ることができるが、本発明に係る原料合金にHDDR処理を施す際には、HDDR処理の最高温度を調節することが重要である。即ち、HDDR処理の最高温度が低すぎると水素反応が不足し、結晶粒が微細化しない恐れがあるため、450℃以上であることが好ましく、550℃以上であることがより好ましい。また、高すぎるとHDDR処理後の結晶粒が粗大化する恐れがあるため、750℃以下であることが好ましく、650℃以下であることがより好ましい。また、昇降温過程を除く水素処理時間が2時間以内であり、昇降温過程を除く脱水素処理時間が1時間以内である。水素処理時間または脱水素処理

時間が長時間になると、結晶粒が粗大化する恐れがあるためであるからである。上記条件を満たすことにより、結晶粒間の交換結合力が十分大きな交換スプリング磁石を得ることができる。なお、反応の完全性の観点からは、水素処理時間および脱水素処理時間は、それぞれ0.5時間以上、0.25時間以上であることが好ましい。

【0053】HDDR処理時の水素分圧、昇温時間等の他の処理条件に関しては、従来の方と同様の条件を用いることができる。また、HDDR処理を多段化することも可能である。

【0054】さらに、本発明の磁石材料に加圧焼結処理を施すことにより、バルク交換スプリング磁石を得ることができる。

【0055】原料粉末を圧縮する段階の温度は特に限られるものではないが、作業の容易さ、コストの観点から作業環境の温度下で圧縮することが好ましい。また、作業環境としては、原料粉末が酸化により劣化することを防ぐため、湿度などの環境に配慮することが好ましい。

【0056】加圧焼結処理においては、型に充填された粉末を圧縮下で加熱し、真密度に近いバルク交換スプリング磁石を得ることが好ましく、ホットプレスや放電プラズマ焼結などが好適に使用される。これらの方法を用いることにより、HDDR処理により微細化された結晶粒の粒成長を抑制することが可能だからである。特に、放電プラズマ焼結は昇温速度の制御が容易であり、正確な温度プロファイルを実現しやすいので好ましい。型材に関する制限は特になく、所望の型材を適宜使用できる。圧縮下での加熱処理の際のプロセス条件としては、密度と磁石特性との兼ね合いから、最高温度650～700℃、保持時間1～10分が好ましい。

【0057】本発明に係るバルク磁石交換スプリング磁石は、従来のボンド磁石に比べて高い磁石特性を有するため、この磁石をモータ、磁界センサ、回転センサ、加速度センサ、トルクセンサ等に応用した場合、製品の小型軽量化を促進し、例えば自動車用部品に適用した場合には飛躍的な燃費の向上に寄与する。

【0058】本発明に係るバルク交換スプリング磁石の厚さは特に制限されるものではなく、用途に応じて適宜調節することが好ましい。また、交換スプリング磁石の形状も、用途に応じて適宜調節することが好ましく、特に制限されるものではない。

【0059】一方、希土類磁石は酸化されやすいので、交換スプリング磁石の表面には保護膜を設けることもできる。保護膜の構成は特に限定されるものではなく、磁石特性に応じて好適な組成を選択し、十分な保護効果が得られるように厚さを決定すればよい。保護膜の具体例としては、金属膜、無機化合物膜、有機化合物膜が挙げられる。金属膜としては、Ti、Ta、Ca、Mo、Ni等が挙げられ、無機化合物膜としてはTiN、Fe

N、CrN等の遷移金属窒化物膜や、NiO、FeO等の遷移金属酸化物膜が挙げられ、有機化合物膜としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリエステル等からなる樹脂膜が挙げられる。保護膜の厚さは、保護膜を金属膜または無機化合物膜から構成する場合は、0.01~10 $\mu$ m程度とすることが好ましく、保護膜を有機化合物から構成する場合は、3~10 $\mu$ m程度であることが好ましい。

【0060】交換スプリング磁石の加工には、各種公知技術を適宜適用できる。すなわち、研削（外面研削、内面研削、平面研削、成型研削）、切断（外周切断、内周切断）、ラッピング、面取りなどの加工を実施できる。加工用具としては、ダイヤモンド、GC砥石、外内周切断機、外内周研削機、平面研削機、NC旋盤、フライス盤、マシニングセンターなどが用いることができる。

【0061】なお、本発明に係る磁石は合金材料であるため微量の不純物の混入は止むを得ないが、不純物量は少量であるほど好ましい。具体的には、1質量%以下であることが好ましく、0.3質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることが特に好ましい。

【0062】

【実施例】<実施例1>Nd<sub>9</sub>Fe<sub>85-z</sub>M<sub>z</sub>B<sub>6</sub>で表される組成を有し、アモルファス含有量が70vol%、粉末粒径が100 $\mu$ mである各種原料合金に対して、最高温度620℃でHDDR処理し、磁石組成と磁石保磁力との関係を調査した。保磁力は磁石特性を反映しており、保磁力の増大は磁石特性の向上を意味する。MはNa、K、Rb、Cs、Te、Se、C、およびSからなる群より選択される元素であり、2種類以上の元素を用いた場合には、各元素の相対元素比率は一定であり、Z値は各元素を合計した値とした。なお、図1にはMが存在しない磁石の保磁力を1（以下の実施例においても同様）としたときの保磁力相対値を示してある。本発明に係るいずれの置換においてもZが0.5以上において保磁力の顕著な増加が認められ、磁石特性が増大していることが明らかとなった。

【0063】<実施例2>Nd<sub>10</sub>Fe<sub>83</sub>Na<sub>1</sub>B<sub>6</sub>の組成を有し、アモルファス含有量が60vol%である原料合金に対して、最高温度750℃でHDDR処理し、原料合金の粉末粒径と磁石の保磁力相対値との関係を調査した。結果を図2に示す。粉末粒径50~200 $\mu$ mのとき、保磁力の顕著な増加が確認された。

【0064】<実施例3>Nd<sub>6</sub>Fe<sub>84</sub>Rb<sub>3</sub>B<sub>7</sub>の組成を有し、粉末粒径が200 $\mu$ mである原料合金に対して、最高温度450℃でHDDR処理し、原料合金におけるアモルファス部のvol%と、磁石の保磁力相対値との関係を調査した。結果を図3に示す。アモルファス部が50~100vol%のとき、保磁力の顕著な増加が確認された。

【0065】<実施例4>Nd<sub>10</sub>Fe<sub>78</sub>Te<sub>5</sub>B<sub>7</sub>の組成を有し、アモルファス含有量が80vol%、粉末粒径が60 $\mu$ mである原料合金に対して、HDDR処理した時の、HDDR処理最高温度と、磁石の保磁力相対値との関係を調査した。結果を図4に示す。HDDR処理最高温度が450~750℃のとき、保磁力の顕著な増加が確認された。

【0066】<実施例5>Nd<sub>10</sub>Fe<sub>81</sub>Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>5</sub>の組成を有し、アモルファス含有量75vol%、粉末粒径が100 $\mu$ mである原料合金に対して、最高温度675℃でHDDR処理して磁石材料を得た。この磁石材料を、保持時間を3分として加圧焼結し、加圧焼結の最高温度と、磁石の最大エネルギー積との関係を調査した。なお、図5にはHDDR処理前の磁石の最大エネルギー積を1（以下の実施例においても同様）としたときの、最大エネルギーの相対値を示してある。加圧焼結の最高温度が650~700℃のとき、最大エネルギー積の顕著な増加が確認された。

【0067】<実施例6>Nd<sub>10</sub>Fe<sub>81</sub>Na<sub>4</sub>B<sub>5</sub>の組成を有し、アモルファス含有量65vol%、粉末粒径が150 $\mu$ mである原料合金に対して、最高温度700℃でHDDR処理して磁石材料を得た。この磁石材料を最高温度675℃で加圧焼結し、加圧焼結の保持時間と、磁石の最大エネルギー積との関係を調査した。結果を図6に示す。加圧焼結の保持時間が1~10分のとき、最大エネルギー積の顕著な増加が確認された。

【0068】<実施例7>図7に示すように、バルク磁石を電気自動車またはハイブリッド電気自動車の駆動用モータに応用し最大トルクを調査した。従来のボンド磁石を用いたモータに比べて本発明の磁石を利用したモータは、平均で1.4倍の最大トルクを示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】 Z値と、保磁力相対値との関係を示すグラフである。

【図2】 原料合金の粉末粒径と、保磁力相対値との関係を示すグラフである。

【図3】 原料合金におけるアモルファス部のvol%と、磁石の保磁力相対値との関係を示すグラフである。

【図4】 HDDR処理最高温度と、磁石の保磁力相対値との関係を示すグラフである。

【図5】 加圧焼結の最高温度と、磁石の最大エネルギー積との関係を示すグラフである。

【図6】 加圧焼結の保持時間と、磁石の最大エネルギー積相対値との関係を示すグラフである。

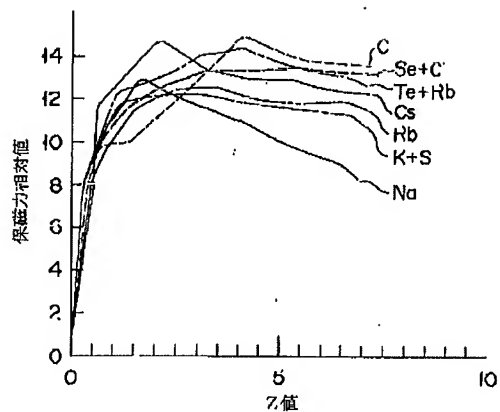
【図7】 バルク磁石を電気自動車又はハイブリッド電気自動車の駆動用モータに応用した例を示す図である。

【符号の説明】

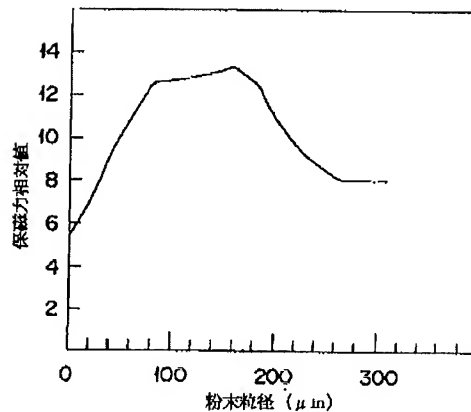
- 1 ロータ部
- 2 磁石
- 3 スロット（巻線）

4 ステータ部

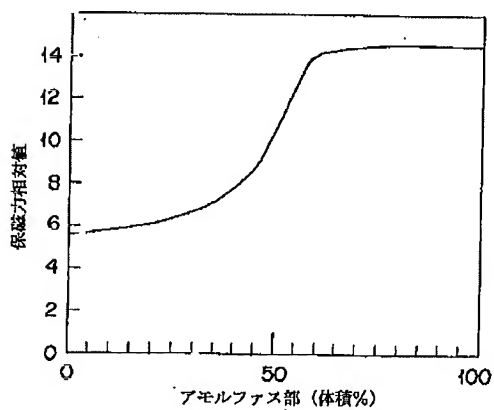
【図1】



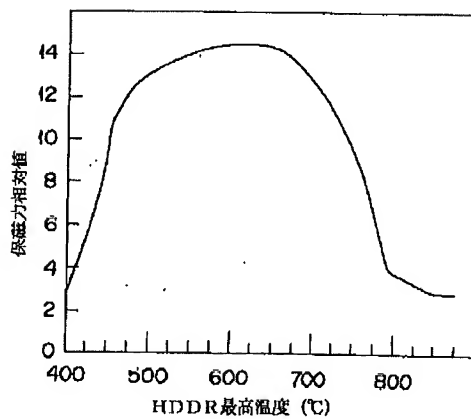
【図2】



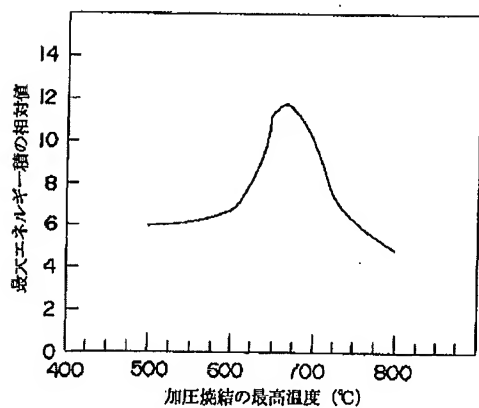
【図3】



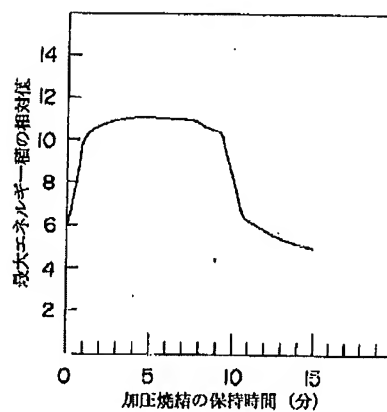
【図4】



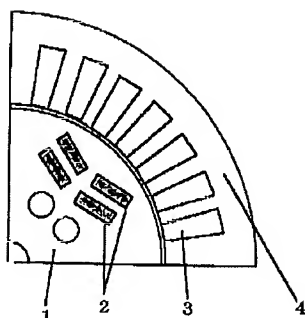
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
C 2 2 C	33/02	C 2 2 C	33/02 L
	45/02		45/02 A
H 0 1 F	1/053	H 0 1 F	1/08 B
	1/08		41/02 G
	41/02		1/04 H
(72)発明者	島田 宗勝	F ターム(参考)	4K017 AA04 BA06 BB06 BB10 BB11
	神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産		BB12 CA07 DA04 DA05 EA03
	自動車株式会社内		EA08 EK07
(72)発明者	杉山 龍男		4K018 AA25 AA27 BA14 BA18 BB04
	神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産		BB07 BD01 KA43 KA45
	自動車株式会社内		5E040 AA04 AA19 BD03 CA01 HB03
			NN01 NN06 NN17 NN18
			5E062 CD04 CD06 CG02